

CFO 15659 US / na



日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

OCT 30 2001

TC 2800 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年12月21日

出願番号  
Application Number:

特願2000-388530

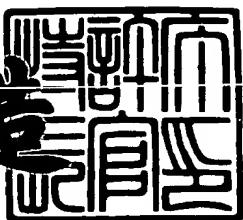
出願人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3075902

【書類名】 特許願

【整理番号】 4322016

【提出日】 平成12年12月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41M 05/00

【発明の名称】 インクジェット記録用蛍光インク、インクジェット記録方法、記録物、記録ユニット、インクカートリッジ、インクジェット記録装置

【請求項の数】 66

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 永嶋 聰

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 椎田 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 小池 祥司

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用蛍光インク、インクジェット記録方法、記録物、記録ユニット、インクカートリッジ、インクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

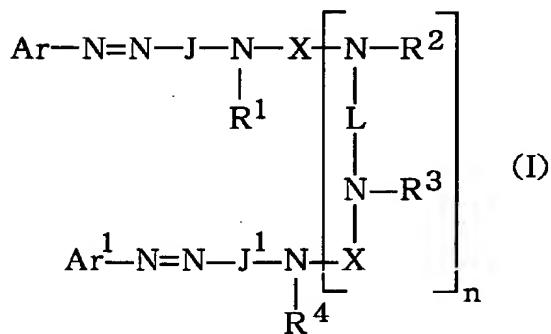
【請求項1】 互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せと、蛍光性を示す蛍光色材及び直接染料を含む色材と、これらを溶解又は分散する液媒体とを少なくとも有するインクジェット記録用蛍光インクにおいて、蛍光色材としてC. I. アシッドレッド52を含み、該色材のインク中での含有量が0.1~0.4重量%であり、且つ、直接染料のインク中での含有量が0.15~0.4重量%であって、インク中での直接染料の含有量が、上記C. I. アシッドレッド52の含有量に対して1.6倍以下の範囲で含まれるように構成したことを特徴とするインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項2】 水系インクである請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

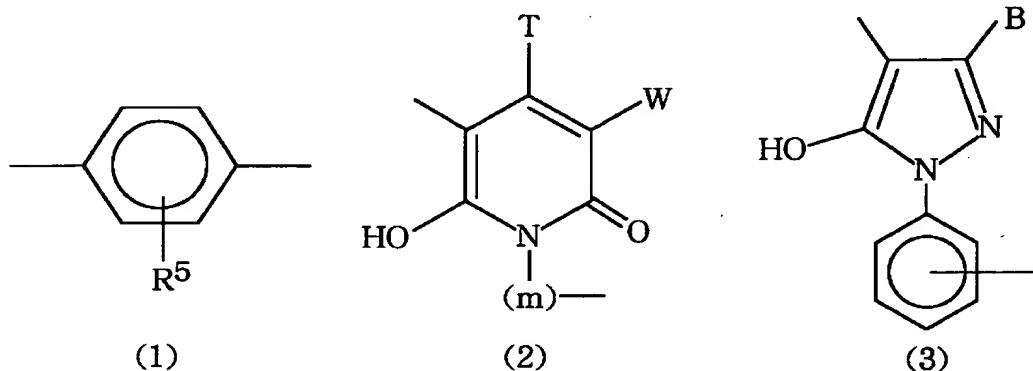
【請求項3】 直接染料が、2以上のアゾ基を有している染料である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項4】 直接染料が、2量体構造を有する請求項3に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項5】 直接染料が、遊離酸の状態で下記一般式(I)で示される請求項3に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

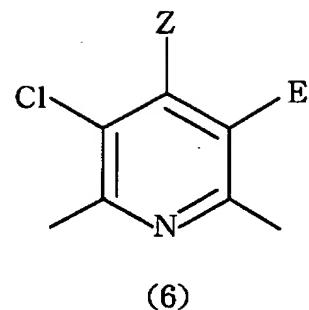
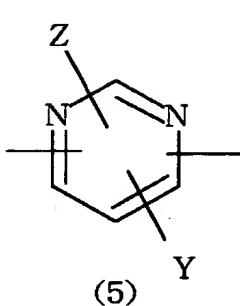
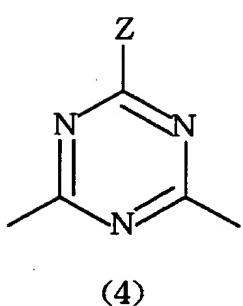


[式 (I) 中、 $A_r$  及び  $A_r^{-1}$  は夫々独立に、アリール基又は置換アリール基を示し、 $A_r$  及び  $A_r^{-1}$  の少なくとも 1 つは、 $\text{COOH}$  又は  $\text{COSH}$  から選ばれる置換基を有する。 $J$  及び  $J^{-1}$  は夫々独立に、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) からなる群から選ばれる。



(上記式(1)中、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN、ウレイド基及びNHCOR<sup>6</sup>から選択される。該R<sup>6</sup>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。上記式(2)中、Tは、アルキル基を示し、Wは、水素原子、CN、CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジウム及びCOOHから選択され、(m)は、炭素数2～8のアルキレン鎖を示す。R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は夫々、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。上記式(3)中、Bは、水素原子、アルキル基及びCOOHから選択される。)

又、式(I)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は夫々独立に、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、Lは、2価の有機結合基を示し、nは、0又は1を示す。Xは、独立に、カルボニル基又は下記一般式(4)、(5)又は(6)のいずれかの構造からなる。



(上記式(4)～(6)中、Zは、 $OR^7$ 、 $SR^7$ 及び $NR^8R^9$ から選択され、Yは、水素原子、C1、CN及びZから選択され、Eは、C1及びCNから選択される。 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は夫々独立に、水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、 $R^8$ 及び $R^9$ は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

且つ、一般式(I)が $SO_3H$ 基をもたない場合は、少なくとも2つのCOOH基又はCOSH基から選ばれる基を有し、一般式(I)が $SO_3H$ 基をもつ場合は、COOH基又はCOSH基から選ばれる基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数以上有する。]

【請求項6】 直接染料の色調が、 $L^*a^*b^*$ 表示系で $-20 \leq a^* \leq 60$ 、 $-5 \leq b^* \leq 60$ 、且つ、 $\sqrt{(a^{*2} + b^{*3})} \geq 30$ である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項7】 互いに相溶性のない2種の有機化合物の一方が溶解度パラメーターが15以上、他方が13以下である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項8】 互いに相溶性のない2種の有機化合物が、非極性化合物である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項9】 互いに相溶性のない2種の有機化合物が、共に水溶性である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項10】 互いに相溶性のない2種の有機化合物が、共に液体である請求項9に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項11】 互いに相溶性のない2種の有機化合物が、一方がグリセリン基を有している請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項12】 グリセリン基を有している化合物が、水酸基を3個以上有している請求項11に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項13】 常温で液体である請求項11に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項14】 互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せで、一方がノニオン系界面活性剤である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項15】 ノニオン系界面活性剤が、常温で液体である請求項14に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

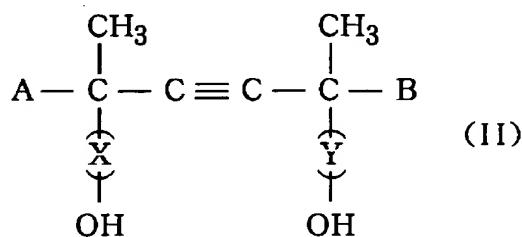
【請求項16】 ノニオン系界面活性剤のHLBが13以下である請求項14に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項17】 ノニオン系界面活性剤が、水溶液の状態で、水溶液で乳化しない量をインク中に含有している請求項16に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項18】 ノニオン系界面活性剤が、色材を除いたインク状態でインク界面で分離しない量をインク中に含有している請求項17に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項19】 ノニオン系界面活性剤が、アセチレン基を有している請求項14に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項20】 ノニオン系界面活性剤が、下記一般式(II)で示される構造である請求項19に記載のインクジェット記録用蛍光インク。



[上記一般式 (II) において、A及びBは夫々独立に、 $C_nH_{2n-1}$  (nは1～10の整数) を表し、X及びYは、開環したエチレンオキサイドユニット及び/又は開環したプロピレンオキサイドユニットを表す。]

【請求項21】 ノニオン系界面活性剤をインク中に1重量%以上含有する請求項14に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項22】 更に、インク中に一価アルコールが含有されている請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項23】 直接染料の親水基の対イオンが、アンモニアである請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項24】 更に、尿素及び尿素誘導体から選ばれた少なくとも1種が含有されている請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項25】 尿素誘導体が、環状化合物ではない請求項24に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項26】 尿素誘導体が、尿素のアルキル誘導体及び尿素のエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも1種である請求項24に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項27】 インクの表面張力が、40dyn/cm以下である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項28】 インクのpHが、8以上である請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項29】 インク中の色材の対イオンとして、アンモニウムイオンとアルカリ金属イオンとが併用されている請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項30】 インクの励起極大波長が、インクの蛍光極大波長よりも小さい請求項1に記載のインクジェット記録用蛍光インク。

【請求項31】 インク滴を記録信号に応じてオリフィスより吐出させて被記録材に記録を行って記録物を得るインクジェット記録方法において、上記インクとして、請求項1～30のいずれか1項に記載のインクジェット記録用蛍光インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項32】 オリフィスより吐出させるためのインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項31に記載のインクジェット記録方法。

【請求項33】 請求項31に記載のインクジェット記録方法によって得られた記録物であって、上質紙に記録された記録物の蛍光強度が、該上質紙の含水率と相対的に比例関係にあることを特徴とする記録物。

【請求項34】 記録物の励起極大波長が蛍光極大波長より小さい請求項33に記載の記録物。

【請求項35】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが、請求項1～30のいずれか1項に記載された少なくとも1種のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項36】 ヘッド部が、熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる構成を有する請求項35に記載の記録ユニット。

【請求項37】 インク収容部が、ポリオレフィンで形成されている請求項35に記載の記録ユニット。

【請求項38】 インク収容部が、内部にインク保持体を有している請求項37に記載の記録ユニット。

【請求項39】 インク保持体が、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート及びポリオレフィンからなる群から選択された少なくとも1種以上で形成されている請求項38に記載の記録ユニット。

【請求項40】 インク保持体が、無機化合物のポリマーで構成されている請求項38に記載の記録ユニット。

【請求項41】 インク保持体が、多孔質体である請求項38に記載の記録ユニット。

【請求項42】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項41に記載の記録ユニット。

【請求項43】 インク保持体が、多層構造体を有する請求項38に記載の記録ユニット。

【請求項44】 多層構造体の多層配列方向が、インク収容部のインク廃出

方向に配列している請求項43に記載の記録ユニット。

【請求項45】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項44に記載の記録ユニット。

【請求項46】 インク保持体が、纖維集合体である請求項38に記載の記録ユニット。

【請求項47】 纖維集合体が、インク収容部のインク廃出方向に配列されている請求項46に記載の記録ユニット。

【請求項48】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項47に記載の記録ユニット。

【請求項49】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、請求項1～30のいずれか1項に記載された少なくとも1種のインクジェット記録用蛍光インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項50】 インク収容部が、ポリオレフィンで形成されている請求項49に記載のインクカートリッジ。

【請求項51】 インク収容部が、内部にインク保持体を有している請求項50に記載のインクカートリッジ。

【請求項52】 インク保持体が、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート及びポリオレフィンからなる群から選択された少なくとも1種以上で形成されていることを特徴とする請求項51に記載のインクカートリッジ。

【請求項53】 インク保持体が、無機化合物のポリマーで構成されている請求項52に記載のインクカートリッジ。

【請求項54】 インク保持体が、多孔質体である請求項51に記載のインクカートリッジ。

【請求項55】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項54に記載のインクカートリッジ。

【請求項56】 インク保持体が、多層構造体を有する請求項51に記載のインクカートリッジ。

【請求項57】 多層構造体の多層配列方向が、インク収容部のインク廃出

方向に配列している請求項56に記載のインクカートリッジ。

【請求項58】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項57に記載のインクカートリッジ。

【請求項59】 インク保持体が、纖維集合体である請求項51に記載のインクカートリッジ。

【請求項60】 纖維集合体が、インク収容部のインク廃出方向に配列されている請求項59に記載のインクカートリッジ。

【請求項61】 インク保持体が、インク収容部と接触面を有している請求項60に記載のインクカートリッジ。

【請求項62】 インクを収容したインク収容部と、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部とを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、請求項1～30のいずれか1項に記載された少なくとも1種のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項63】 記録ユニットが、請求項35～48のいずれか1項に記載された少なくとも1種以上の記録ユニットである請求項62に記載のインクジェット記録装置。

【請求項64】 インク滴を吐出させるための記録ユニット、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ、及び、該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、請求項1～30のいずれか1項に記載された少なくとも1種のインクジェット記録用蛍光インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項65】 記録ユニットが、請求項35～48のいずれか1項に記載された少なくとも1種以上の記録ユニットである請求項64に記載のインクジェット記録装置。

【請求項66】 インクカートリッジが、請求項49～61のいずれか1項に記載された少なくとも1種以上のインクカートリッジである請求項62に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光性を示す画像の形成が可能なインクジェット記録用蛍光インク、該インクを用いるインクジェット記録方法、該方法によって得られた記録物、前記インクを用いる記録ユニット、インクカートリッジ、及びインクジェット記録装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

インクジェット記録方法には、例えば、静電吸引方法、ピエゾ素子による機械的振動又は変位を利用する方法、インクを加熱することにより気泡を発生させ、このときに発生する圧力を利用する方法等、様々なインク吐出方法がある。近年、これらの技術を利用し、様々な用途で使用可能なインクが求められている。かかる用途は、単に美麗な有色画像を形成することに留まらず、例えば、インクに蛍光性を持たすことで、文字、数字、記号、バーコード等の情報を記録媒体に記録し、適当な波長の紫外光を照射することにより蛍光インクを発光させて、可視情報以外の情報（例えば、セキュリティ情報等）を付与する技術展開が提案されている。このように、蛍光性を示すインクの用途は多方面に拡大する余地があり、安定で信頼性のある蛍光強度の高い発色性に優れたインクの開発が待望されている。蛍光性を示す色材（以下、蛍光色材と呼ぶ）の蛍光性に着目したインクに関する提案としては、例えば、特開平8-151545号公報、同9-132729号公報、同10-193775号公報、同10-298462号公報、同10-298467号公報及び特許第233038号公報等に記載されたものがあり、新たな記録方法や蛍光色材が提案されている。

## 【0003】

蛍光色材を用いた提案としては、例えば、特開平5-293976号公報、同6-191143号公報、同6-322307号公報、同7-009755号公報、同7-305013号公報、同8-053639号公報、同9-003375号公報、同9-01294号公報、同9-137097号公報、同9-137098号公報、同9-137099号公報、同9-165539号公報、同9-

241565号公報、同9-255904号公報、同9-286939号公報、同10-007962号公報、同10-183043号公報、同11-080639号公報、同11-320921号公報、特開2000-038529、特許第2995853号公報等が挙げられる。

## 【0004】

水性インク中で使用が可能な具体的な水溶性の蛍光性染料としては、従来より、例えば、C. I. (カラーインデックスナンバー) ベーシックレッド1、C. I. ベーシックレッド2、C. I. ベーシックレッド9、C. I. ベーシックレッド12、C. I. ベーシックレッド13、C. I. ベーシックレッド14、C. I. ベーシックレッド17、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド94、C. I. ベーシックバイオレット1、C. I. ベーシックバイオレット3、C. I. ベーシックバイオレット7、C. I. ベーシックバイオレッド10及びC. I. ベーシックバイオレット14等が知られている。

## 【0005】

これらの中で、励起波長が260nm付近、発光が580~640nmであるC. I. アシッドレッド52は、蛍光強度が非常に強く、又、水に対する溶解性も非常に良好で、更には、他の塩基性蛍光染料等に比べ安全性にも特に問題がないために、インクジェット記録用の蛍光インクの色材として非常に適した染料である。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、C. I. アシッドレッド52は、耐水性が非常に悪いために、かかる染料を含むインクジェット用蛍光インクで形成した印字物は、水に触ると、蛍光性という特徴が無くなるばかりでなく、印字した内容も完全に消失してしまうといった問題があった。更に、従来は、被記録材上におけるインクの発色性に対しては、色の尺度として用いられる色度( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )のみで考えられており、蛍光色材を用いた場合も同様に、従来の尺度の中で設計されている状態にあり、十分に色材の蛍光特性を生かしているとは言い難かった。即ち、先に示

したような蛍光色材を用いた種々の提案においても、色材の発色性という観点においては、蛍光性という観点よりは、(L\*, a\*, b\*)という観点でのみ蛍光色材を使用しているか、或いは、色材の蛍光性に着目をしているものの、蛍光の発色特性、言い換えれば、記録物における蛍光性の界面特性については着目しておらず、十分に色材の蛍光特性を生かしているものではなかった。

#### 【0007】

従って、本発明の目的は、この蛍光特性を十分に生かすことで、得られる記録物について、例えば、自然界の色にとって重要な蛍光性を充分に記録部に付与させることができ、高い蛍光強度と、発色性を含めた印字品位に優れ、しかも、耐水性の良好な印字物の形成が可能なインクジェット記録用蛍光インク、該インクを用いるインクジェット記録方法、該方法によって得られた記録物、前記インクを用いる記録ユニット、インクカートリッジ、及びインクジェット記録装置を提供することである。更に、本発明の目的は、特に、蛍光強度の強い良好な色調を有し、且つ、耐水性や安定性や信頼性に優れ、更には、記録物の蛍光強度が経時に損なわれることが有効に抑制された赤色画像が得られるインクジェット記録用蛍光インク、該インクを用いるインクジェット記録方法、該方法によって得られた記録物、前記インクを用いる記録ユニット、インクカートリッジ、及びインクジェット記録装置を提供することにある。

#### 【0008】

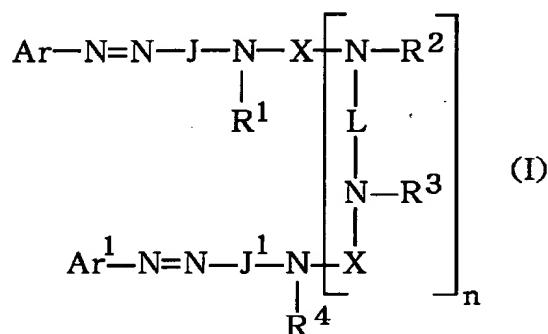
##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せと、蛍光性を示す蛍光色材と直接染料とを含む色材と、これらを溶解又は分散する液媒体とを少なくとも有するインクジェット記録用蛍光インクにおいて、蛍光色材としてC. I. アシッドレッド52を含み、該色材のインク中の含有量が0.1~0.4重量%であり、且つ、直接染料のインク中の含有量が0.15~0.4重量%であって、インク中の直接染料の含有量が、上記C. I. アシッドレッド52の含有量に対して1.6倍以下の範囲で含まれるように構成したことを特徴とするインクジェット記録用蛍光インクである。

[0 0 0 9]

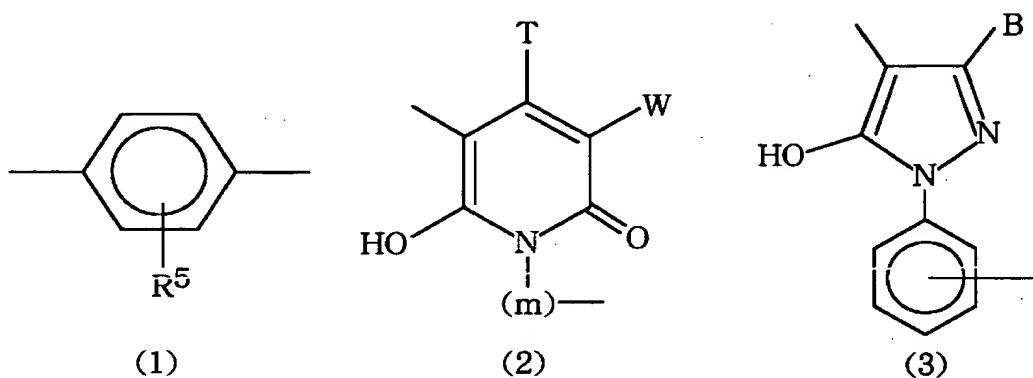
又、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい形態としては、水系インクであるもの、インクに含有させる直接染料の染料分子の構造が、2以上のアゾ基を有するもの、或いは、2量体構造を有するもの、更に具体的な形態としては、上記直接染料として、遊離酸の状態で下記一般式（I）で示される構造の染料を使用したインクジェット記録用蛍光インクが挙げられる。

[0 0 1 0]



[上記式 (I) 中、 $A_r$  及び $A_r^1$ は夫々独立に、アリール基又は置換アリール基を示し、 $A_r$  及び $A_r^1$ の少なくとも1つは、 $COOH$ 又は $COSH$ から選ばれる置換基を有する。 $J$ 及び $J^1$ は夫々独立に、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) からなる群から選ばれる。

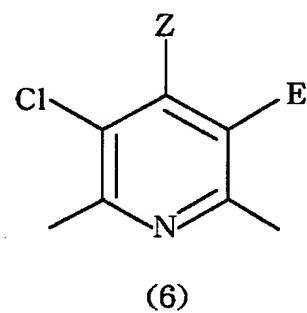
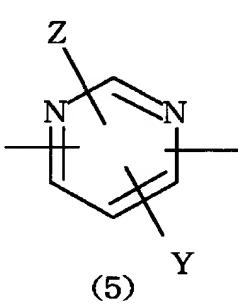
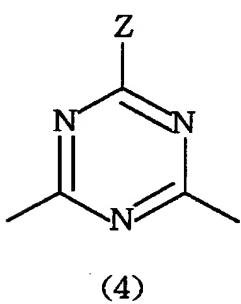
[0 0 1 1]



(上記式(1)中、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN、ウレイド基及びNHCOR<sup>6</sup>から選択される。該R<sup>6</sup>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。上記式(2)中、Tは、アルキル基を示し、Wは、水素原子、CN、CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジウム及びCOOHから選択され、(m)は、炭素数2~8のアルキレン鎖を示す。R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は夫々、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。上記式(3)中、Bは、水素原子、アルキル基及びCOOHから選択される。)

又、式(I)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は夫々独立に、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、Lは、2価の有機結合基を示し、nは、0又は1を示す。Xは、独立に、カルボニル基又は下記一般式(4)、(5)又は(6)のいずれかの構造からなる。

## 【0012】



(上記式(4)~(6)中、Zは、OR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>及びNR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>から選択され、Yは、水素原子、C1、CN及びZから選択され、Eは、C1及びCNから選択される。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は夫々独立に、水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

且つ、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもたない場合は、少なくとも2つのCOOH基又はCOSH基から選ばれる基を有し、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもつ場合

は、COOH基又はCOSH基から選ばれる基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数以上有する。】

## 【0013】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい別の実施形態としては、インクを構成する色材として、C. I. アシッドレッド52と組み合わせて使用する直接染料の色調が、L\* a\* b\* 表示系で、a\* が-20以上60以下、b\* が-5以上60以下、且つ、 $\sqrt{(a^2 + b^2)}$  が30以上の範囲であるものが挙げられる。

## 【0014】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい実施形態としては、互いに相溶性のない2種の有機化合物の一方が溶解度パラメーターが15以上、他方が13以下であるもの、互いに相溶性のない2種の有機化合物が、非極性化合物であるもの、互いに相溶性のない2種の有機化合物が、共に水溶性であるもの、互いに相溶性のない2種の有機化合物が、共に液体であるもの、互いに相溶性のない2種の有機化合物が、一方がグリセリン基を有しているもの、グリセリン基を有している化合物が、水酸基を3個以上有しているもの、常温で液体であるものが挙げられる。

ここで、互いに相溶性のない2種の有機化合物とは、各化合物中の水分を除去した状態で、互いに溶解しないものをさす。相溶性を見る方法としては、例えば、容器に、2種類の化合物を混合した後、50℃の環境に放置し、各化合物中に含まれる水分を除去した状態で、混合溶液が分離又は均一に溶解しているかを見る方法が、具体的な一つの方法として挙げられる。

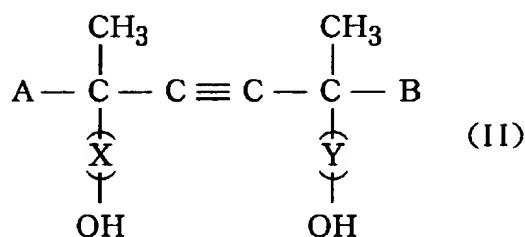
## 【0015】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい実施形態としては、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せで、一方がノニオン系界面活性剤であるもの、ノニオン系界面活性剤が、常温で液体であるもの、ノニオン系界面活性剤のHLBが13以下であるもの、ノニオン系界面活性剤が、水溶液の状態で、水溶液で乳化しない量をインク中に含有しているもの、ノニオン系界面活性剤が、色材を除いたインク状態でインク界面で分離しない量でインク中に含有

されているもの、ノニオン系界面活性剤が、アセチレン基を有しているものが挙げられる。

## 【0016】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい実施形態としては、上記ノニオン系界面活性剤が、下記一般式 (II) で示される構造のものが挙げられる。



[上記一般式 (II) において、A及びBは夫々独立に、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  ( $n$ は1~10の整数) を表し、X及びYは、開環したエチレンオキサイドユニット及び/又は開環したプロピレンオキサイドユニットを表す。]

## 【0017】

又、本発明のインクジェット記録用蛍光インクの好ましい実施形態としては、ノニオン系界面活性剤をインク中に1重量%以上含有するもの、更に、インク中に一価アルコールが含有されているもの、前記直接染料の親水基の対イオンが、アンモニアであるもの、更に、尿素及び尿素誘導体から選ばれた少なくとも1種が含有されているもの、尿素誘導体が、環状化合物ではないもの、尿素誘導体が、尿素のアルキル誘導体及び尿素のエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも1種であるもの、インクの表面張力が、40 dyn/cm以下であるもの、インクのpHが、8以上であるもの、インク中の色材の対イオンとして、アンモニウムイオンとアルカリ金属イオンとが併用されているもの、インクの励起極大波長が、インクの蛍光極大波長よりも小さいものが挙げられる。

更に、本発明の好ましい別の実施形態としては、上記の本発明のインクジェッ

ト記録用蛍光インクを用いたインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置が挙げられる。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明の蛍光インクは、色材として、C. I. アシッドレッド52と、少なくとも1種の直接染料が含まれていることを特徴とする。本発明では、蛍光インクの必須成分として、先に挙げたような数ある蛍光性を有する染料の中から、蛍光強度が非常に強く、又、水に対する溶解度も非常に良好なC. I. アシッドレッド52を使用することを選択した。

## 【0019】

しかしながら、前述したように、この染料を単独で使用してインクとした場合に、形成した印字物の耐水性が非常に弱いという問題があった。これに対して、本発明者らは、銳意検討した結果、先ず、蛍光強度の強い画像を与え、しかも印字物が水に触れた場合においても、印字した内容が消えることがない蛍光インクとするためには、インクの色材として、上記C. I. アシッドレッド52に加えて、直接染料を少なくとも1種混合させ、且つ、C. I. アシッドレッド52と直接染料とを特定の量で含有させることができることを知見して本発明に至った。即ち、本発明のインクジェット記録用蛍光インクでは、色材として、インク中での含有量が0.1～0.4重量%となる範囲でC. I. アシッドレッド52を含み、且つ、直接染料を、インク中での含有量が0.15～0.4重量%となる範囲であって、上記C. I. アシッドレッド52に対してインク中での含有量が1.6倍以下の範囲で含まれるように構成する。

## 【0020】

又、本発明者らは、種々の直接染料について検討した結果、特に、染料分子の構造が、2以上のアゾ基を有し、且つ、2量体構造を有するもの、更に具体的には、先に挙げた一般式(I)で表される染料を併用すれば、特に耐水性に優れた印字物が得られ、又、他の染料を併用させた場合に比べて、C. I. アシッドレッド52の蛍光性が顕しく阻害されることがない点でも好ましく、更には、蛍光

赤色インクとして使用する場合には最適な色味を有するものとなるため、この点でも好適であることがわかった。

## 【0021】

先ず、本発明の蛍光インクにおいて、C. I. アシッドレッド52と併用可能な直接染料について説明する。直接染料は、水溶液から直接、木綿やレーヨン等の植物性纖維（セルロース纖維）に染着する染料であり、その大部分はアゾ系の染料であって、一般的に、同一平面上にあって両端に $-NH_2$ 、 $-OH$ を有する共役系の長く連なった細長い分子からなり、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する構造をしている。具体的には、例えば、ダイレクトイエロー12、ダイレクトイエロー24、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー44、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー87、ダイレクトイエロー98、ダイレクトイエロー100、ダイレクトイエロー130、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132、ダイレクトイエロー142、ダイレクトレッド1、ダイレクトレッド4、ダイレクトレッド13、ダイレクトレッド17、ダイレクトレッド23、ダイレクトレッド28、ダイレクトレッド31、ダイレクトレッド62、ダイレクトレッド79、ダイレクトレッド80、ダイレクトレッド81、ダイレクトレッド89、ダイレクトレッド227、ダイレクトレッド240、ダイレクトレッド242、ダイレクトレッド243、ダイレクトブルー6、ダイレクトブルー22、ダイレクトブルー25、ダイレクトブルー71、ダイレクトブルー78、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー90、ダイレクトブルー106、ダイレクトブルー199、ダイレクトブラック51、195、ダイレクトグリーン11、21、34、42、60、C. I. ダイレクトオレンジ1、2、5、6、7、8、15、29、31、33、63、85、90、96、102、104、ダイレクトブラウン2、58、59、60、73、112、167、168、179及び185等が挙げられる。

## 【0022】

本発明者らの検討によれば、以上のような直接染料の中でも、アゾ基を2つ持ち、且つ、2量体構造を有するものが特に耐水性に優れているため、このような構造を有する染料を使用することが好ましいことがわかった。これは、上記のよ

うな構造を有する染料は、単体の染料構造が対称であるがゆえに立体配置をとり易く、このために染料分子同士の分子間力が強くなり、この結果、このようなインクを色材として含有するインクで形成した記録物は、耐水性が向上するものと考えられる。本発明の蛍光インクで形成した印字物が水と接触した場合に、印字した内容が消えないようにするという本発明の目的に対しては、上記したいずれの染料も適宜に使用することができ、特に限定されない。

## 【0023】

更に、本発明者らは、印字物の耐水性が良好であって、しかも、蛍光強度の強い赤色の画像を与えることのできるインクについて検討を重ねた結果、併用させる直接染料を選択する場合に、色調が、 $L^* a^* b^*$ 表示系で、 $a^*$ が-20以上60以下、 $b^*$ が-5以上60以下、且つ、 $\sqrt{(a^2 + b^2)}$ が30以上の範囲で示される色材を使用することが有効であることを見いだした。

## 【0024】

このようなもので市販されているものとしては、例えば、ダイレクトイエロー12、ダイレクトイエロー24、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー44、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー87、ダイレクトイエロー98、ダイレクトイエロー100、ダイレクトイエロー130、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132、ダイレクトイエロー142、ダイレクトレッド1、ダイレクトレッド4、ダイレクトレッド13、ダイレクトレッド17、ダイレクトレッド23、ダイレクトレッド28、ダイレクトレッド31、ダイレクトレッド62、ダイレクトレッド79、ダイレクトレッド80、ダイレクトレッド81、ダイレクトレッド89、ダイレクトレッド227、ダイレクトレッド240、ダイレクトレッド242、ダイレクトレッド243、ダイレクトオレンジ1、2、5、6、7、8、15、29、31、33、63、85、90、96、102及び104等が挙げられる。

## 【0025】

本発明者らの検討によれば、C. I. アシッドレッド52と少なくとも1種の直接染料を併用して本発明のインクを調製する場合に、その色調が、 $L^* a^* b^*$ 表示系で、 $a^*$ 、 $b^*$ 及び $\sqrt{(a^2 + b^2)}$ の値が前記した範囲で示される直接染料

を使用すれば、C. I. アシッドレッド52の蛍光性を阻害することが少ないとわかった。これに対し、前記した範囲外の値を示す色調の染料は、C. I. アシッドレッド52の蛍光スペクトル600 nm付近に最大吸収波長を持つため、C. I. アシッドレッド52の蛍光強度を、その色材の吸光が打ち消してしまうため、蛍光強度を阻害する傾向が高いものと考えられる。又、更に、色調を示す値が前記した範囲内にある染料を使用すると、インクの色味が赤色となり、蛍光赤色インクとして最適なものとなる。従って、この点からも、本発明の蛍光インクにおいては、C. I. アシッドレッド52と併用する直接染料を選択する場合に、その色調が、 $L^* a^* b^*$ 表示系で $-20 \leq a^* \leq 60$ 、 $-5 \leq b^* \leq 60$ 、且つ、 $\sqrt{(a^{*2} + b^{*3})} \geq 30$ であるものを少なくとも1種選択して混合させることが好ましい。

## 【0026】

又、本発明の蛍光インクにおいては、下記一般式(I)で示される直接染料を少なくとも1種含んで構成することがより好ましい。本発明者らの検討によれば、一般式(I)で示される染料は、その構造式からわかるように、多くのCOO H基を有しており、特に酸性から中性領域の紙等に印字した場合に、耐水性に優れた印字物を与えることがわかった。又、一般式(I)で表される染料は、他の染料に比べて、C. I. アシッドレッド52と併用させた場合に、C. I. アシッドレッド52の蛍光性が顕しく阻害されることはないと、この点からも好ましい。

## 【0027】

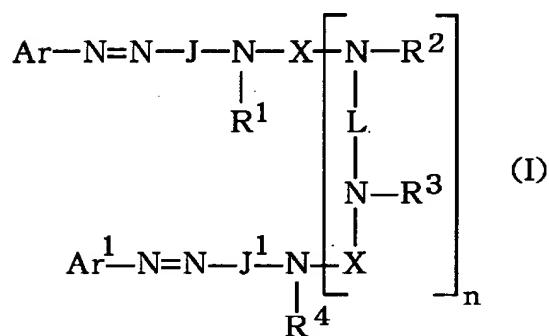
即ち、C. I. アシッドレッド52は、最大励起波長が253 nmであり、かかる波長のエネルギーを吸収して励起し、600 nmに最大蛍光波長を有し、強い蛍光色を有するが、C. I. アシッドレッド52と併用する直接染料も、253 nm近傍に僅かな吸収を有するものがある。このような直接染料を併用すると、C. I. アシッドレッド52の強い蛍光強度を損なうことが生じる場合がある。しかし、下記一般式(I)で示される直接染料を用いれば、このような現象を殆ど生じることがない。

## 【0028】

しかし、この一般式（I）で表される染料はイエロー染料であるため、併用させる染料が、これだけであると、印字物が水に触れた時に印字した内容が判別にくくなる恐れがある。従って、この場合においても、はっきりと内容を判別できるようにするために、先に挙げた直接染料から適宜に選択して、更に併用させることが好ましい。

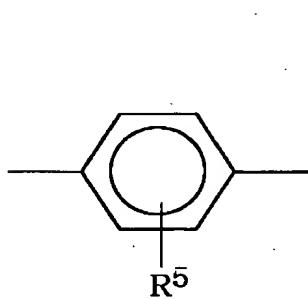
## 【0029】

以下、下記の一般式（I）で示される染料について詳細に説明する。

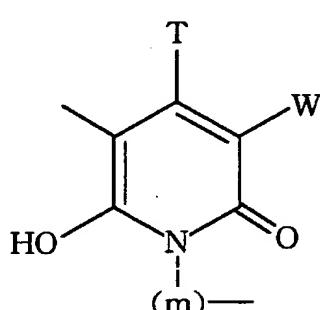


[式（I）中、Ar及びAr<sup>1</sup>は夫々、アリール基又は置換アリール基を示し、Ar及びAr<sup>1</sup>の少なくとも1つは、COOH又はCOSHから選ばれる置換基を有する。J及びJ<sup>1</sup>は夫々、下記一般式（1）、（2）及び（3）からなる群から選ばれる構造からなる

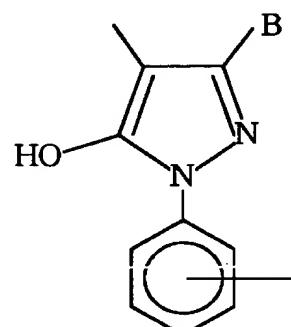
## 【0030】



(1)



(2)



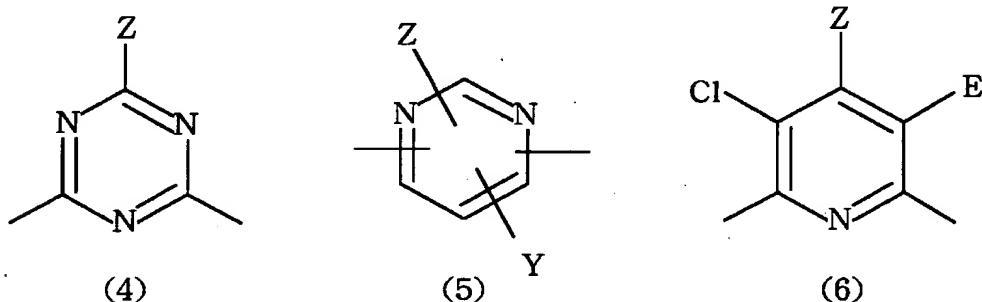
(3)

(式(1)中、R<sup>5</sup>は、独立的に、H、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、CN、ウレイド及びNHCOR<sup>6</sup>から選択される。該R<sup>6</sup>は、H、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。式(2)中、Tは、アルキル基を示し、Wは、H、CN、CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジウム及びCOOHから選択される。(m)は、炭素数2~8のアルキレン鎖を示す。R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は夫々、H、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。式(3)中、Bは、H、アルキル基及びCOOHから選択される。)。

## 【0031】

又、式(I)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は夫々、H、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、Lは、2価の有機結合基を示し、nは、0又は1を示す。Xは、カルボニル基又は下記一般式(4)、(5)又は(6)のいずれかの構造からなる。

## 【0032】



(式(4)~(6)中、Zは、OR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>及びNR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>から選択され、YはH、C1、CN及びZから選択され、Eは、C1及びCNから選択される。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は夫々、H、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

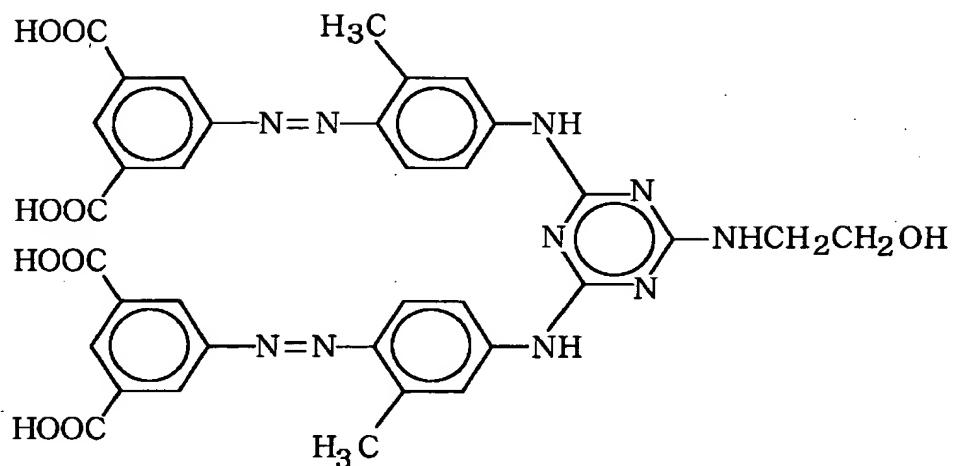
且つ、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもたない場合は、少なくとも2つのCOOH基又はCOSH基から選ばれる基を有し、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもつ場合

は、COOH基又はCOSH基から選ばれる基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数以上有する。】

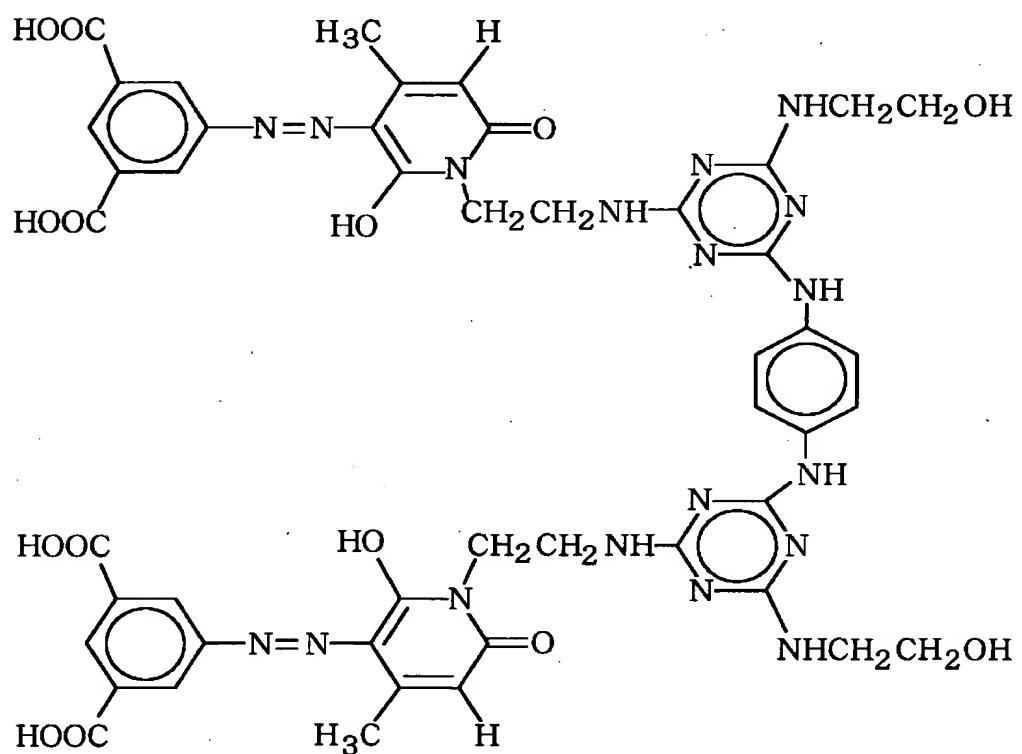
【0033】

上記一般式(I)に含まれる染料としては、具体的には、例えば、以下に示すものが挙げられる。

## 染料1

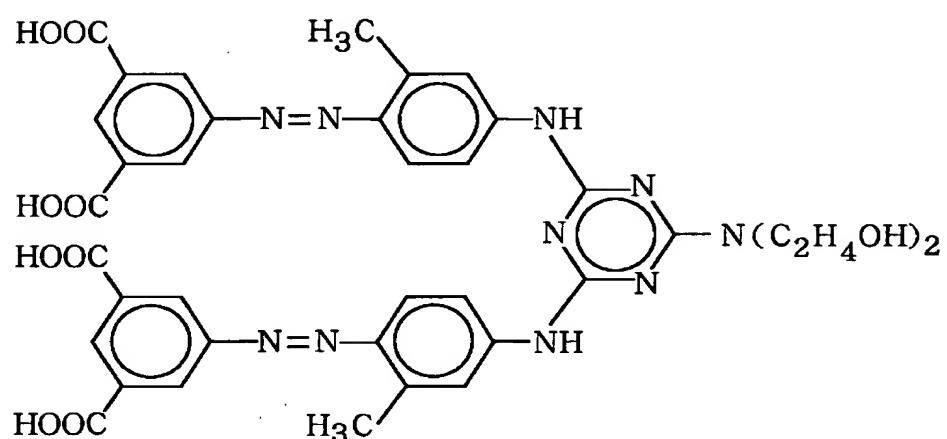


## 染料2

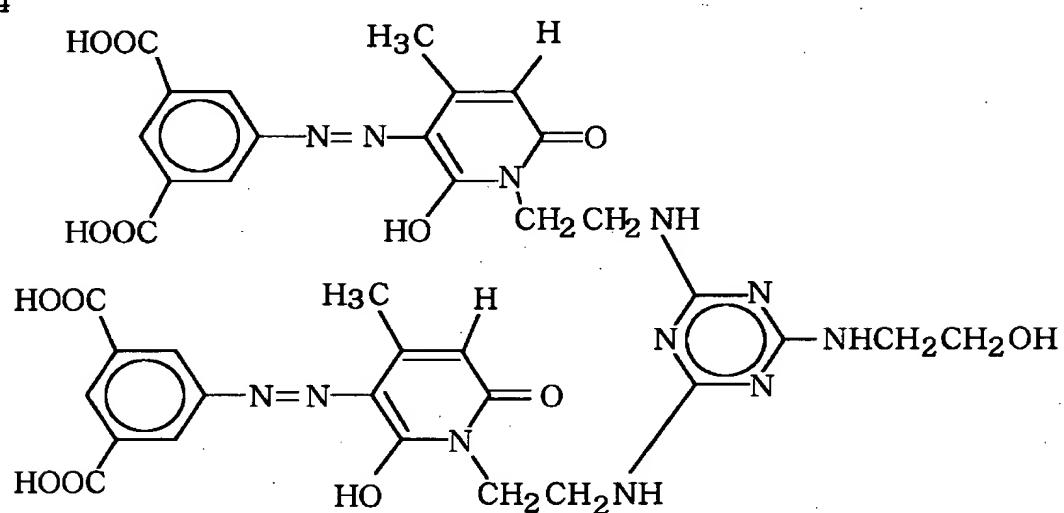


【0034】

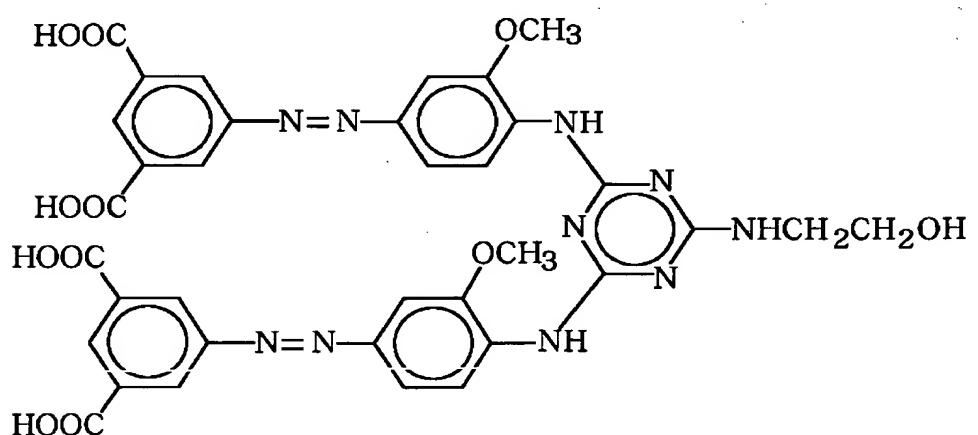
染料3



染料4

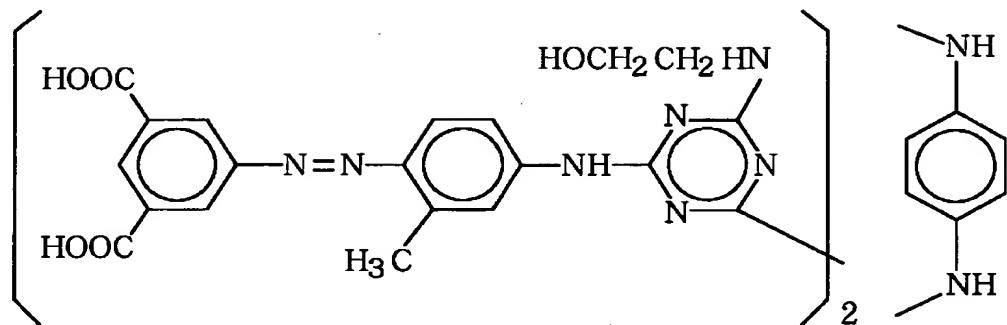


染料5

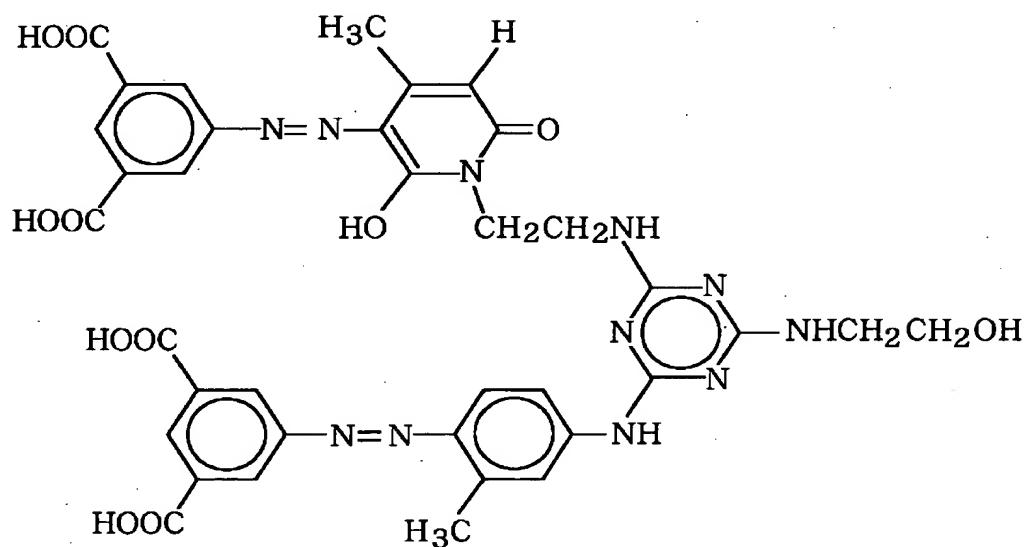


【0035】

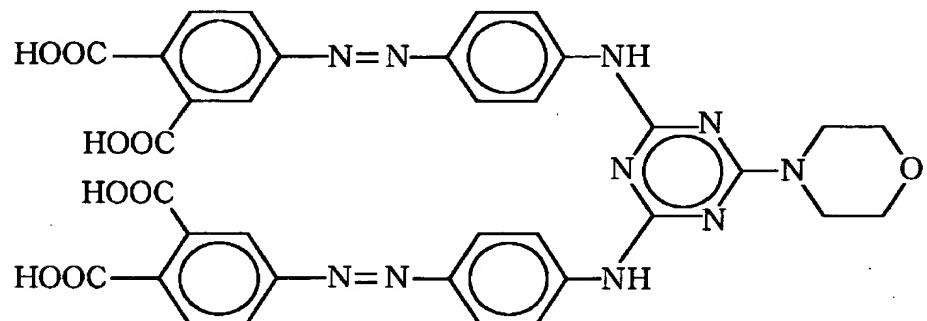
染料6



染料7

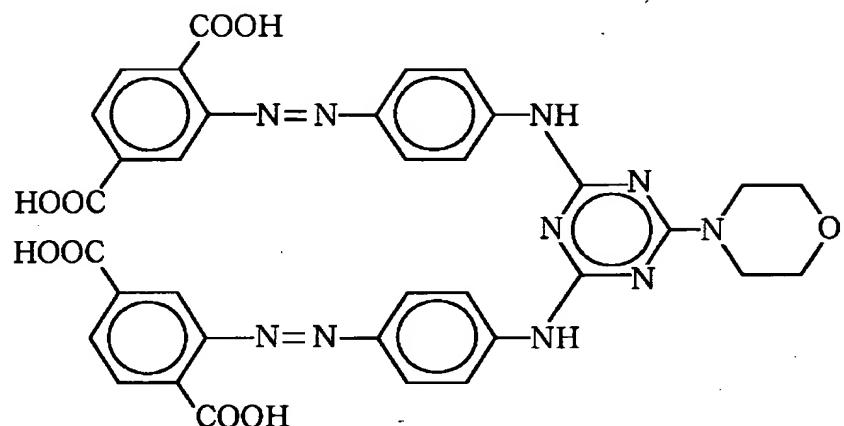


染料8

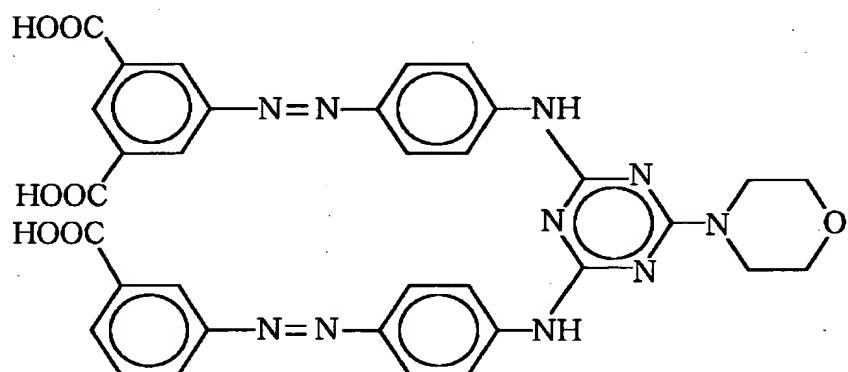


【0036】

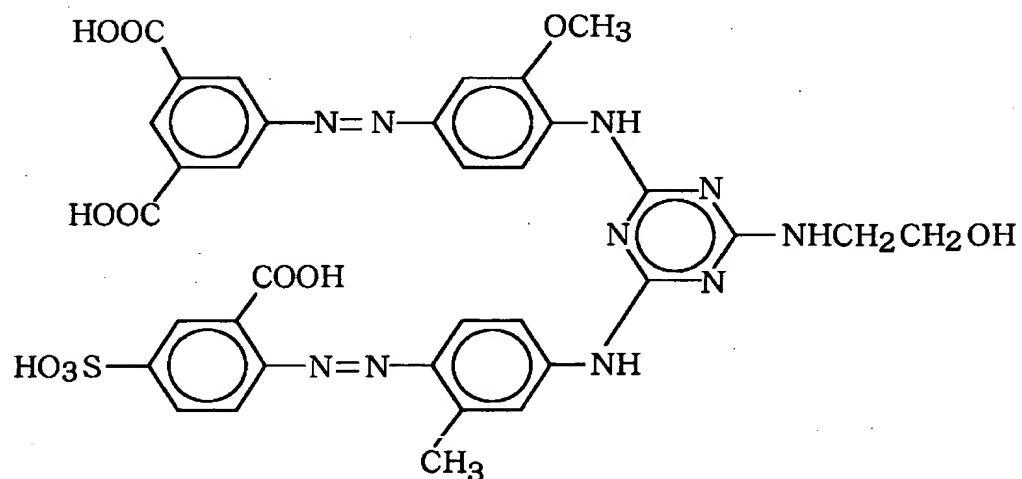
染料9



染料10

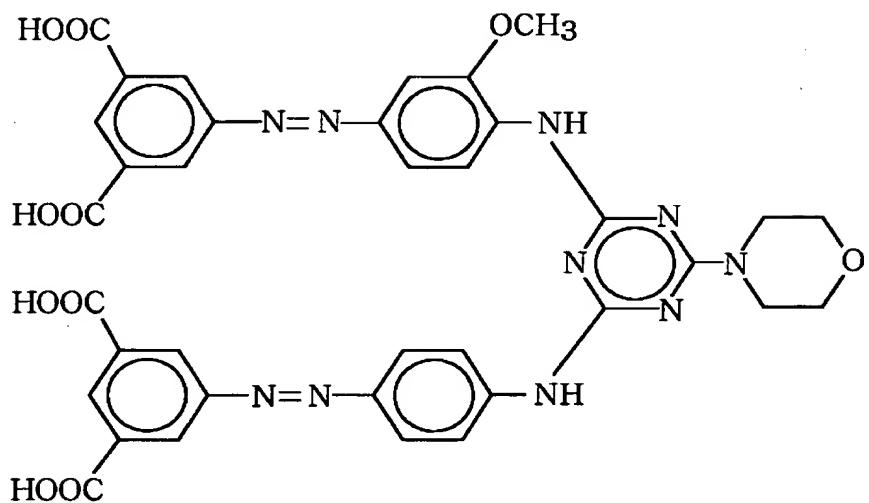


染料11



【0037】

染料12



【0038】

本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、アシッドレッド52の含有量が、インク全量に対して0.1～0.4重量%であるが、より好ましくはインク全量に対して0.2～0.3重量%となる範囲で使用する。一般的に、蛍光染料においては、染料濃度が少ない場合は勿論、ある規定濃度以上となると蛍光が弱くなるといった現象が知られており、強い蛍光強度を発現させることのできる濃度領域がある。この現象について、図に従って、被記録材が紙である場合を例にとって説明する。先ず、図8及び9に示したように、インクが紙上に着弾した場合に、紙上の蛍光色材が少ない場合は、蛍光強度が充分に高くならない。一方、図10に示したように、紙面上に蛍光色材が適当な量で存在した状態にあれば、強い蛍光強度が得られる。しかし、図11に示したように、蛍光色材が紙面上に大量に存在すると、色材分子同士の相互作用（凝集や会合等）の発生割合が増加していき、蛍光発色性が不十分となり、蛍光強度の低下を引き起こすと考えられる。本発明で使用するアシッドレッド52の場合も同様であり、その含有量がインク全量に対して上記の範囲を外れた場合、例えば、インク全量に対して0.1%よりも少ない場合、或いは0.4%よりも多い場合は、充分な蛍光強度を得ることができなかった。

## 【0039】

更に、アシッドレッド52と、上記に挙げたような種々の直接染料から選択して併用させて本発明のインクとした場合に、インクに充分な蛍光色を発現させるためには、併用する直接染料の含有量を、インク全体に対して0.15~0.4重量%とし、且つ、アシッドレッド52に対し、その含有比率が1.6重量倍以下の範囲となるようにすることを要する。より好ましくは、アシッドレッド52に対して1.4重量倍以下の範囲で直接染料を含有させることが好ましい。上記の範囲を外れた場合、例えば、併用させる直接染料の総含有量がインク全体に対して0.15重量%未満と少量である場合は、印字物が水に触れた時、その内容も消えてしまい、印字した内容を充分に読取れるだけの効果が得られない。又、含有量がインク全体に対して0.4重量%を超える場合、印字物の耐水性は充分に満足することができるものの、蛍光強度を急激に低下させる。

## 【0040】

これは、図12及び13に示すように、アシッドレッド52と併用する色材が適量である場合には、併用色材は、紙のセルロース纖維に吸着している割合が多く、アシッドレッド52の蛍光性をあまり阻害しないか、図14に示したように、適量以上に併用色材を混入すると、セルロース纖維に吸着できない遊離の併用色材が多量に存在する状態となり、これがアシッドレッド52の蛍光性を急激に低下させているものと考えられる。又、アシッドレッド52に対する直接染料の混合割合が1.6重量倍よりも多い場合も同様に、本発明の目的の1つである印字物の耐水性は充分に満足することはできるものの、蛍光強度を急激に低下させることが起こる。

## 【0041】

上記したような蛍光色材と直接染料との組み合わせからなる色材を含む本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、更に、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せを含むことを特徴とする。本発明者らの検討によれば、本発明の蛍光インクは、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せを含有させることによって、安定性及び信頼性が良好で、しかも、十分に色材の蛍光特性を生かし、発色性の良好な記録物を得ることが可能となる。以下に、このメカニズムについ

て説明する。

【0042】

本発明者等は、記録物の安定性及び信頼性が良好で、且つ、発色性の良好なインクを開発するために、多種多様なメカニズムを考え、多種多様な色材やインク組成について検討及び確認を行ってきた。その結果、従来では考えられてこなかった、インクの構成成分として互いに相溶性のない2種類の化合物を用いることにより、得られる記録物の発色性を良好なものとできるという新たな事実にたどりつき、本発明に至った。

【0043】

即ち、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せと、蛍光色材であるアシッドレッド52及び直接染料からなる色材の組み合わせと、これらを溶解又は分散する液媒体とから少なくとも成るインクを用いると、被記録材上にインクを付与した場合に、蛍光強度や、発色性等を含めた記録物の品位が向上し、且つ、安定性及び信頼性が良好な記録物が得られ、特に、インクジェット記録に用いた場合に良好な結果を示す。加えて、上記の構成を有する本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、特に、記録物の蛍光強度という観点から捉えると、従来の蛍光インクを用いて形成した記録物と比べて、蛍光強度が格段に向上する。

【0044】

上記した記録物の安定性及び信頼性が良好で、且つ、蛍光強度や発色性等の良好なインクに対するメカニズムを考える場合、一般的には、記録物の蛍光性及び発色性を向上させる手段としては、インク中で色材をいかに均一に良好な状態で溶解或いは分散させるかについて注目が集まる。言い換えれば、インク中における色材分子又は分散粒子の凝集をいかになくし、色材分子又は分散粒子を小さくする、例えば、インクで考えれば、インクの吸光度を高くすることができるか、及び、吸光度を高い状態に保つことができるかについて検討されて、インクの設計がなされる。このように設計することで、被記録材上に記録されたインク中の色材分子又は分散粒子を凝集しにくくさせ、色材の発色性及び蛍光性を良好にしようとすることが試みられる。

【0045】

これに対し、本発明者等は、被記録材上にインクが付与されて形成された記録物（印字物）について、被記録材上でのインクの状態、及び、世の中にある多種多様な記録物について再度検討し、考察を重ねた。その結果、先ず、いかなる記録物も、被記録材上に、シャープではなくとも必ず被記録材とインクとの界面が存在していること、更には、被記録材上のインクは大気に対しても界面を有した状態で存在していることに注目した。又、例えば、上質紙に記録を行った場合に、インクの浸透を高めると、見た目の色材の発色性が低下し易くなること、更に、バックコートフィルムに記録を行ったり、記録物をラミネートすると、見た目の色材の発色性が良好になることに着目した。上記したことから、被記録材上において、色材の発色性が良好となる大気に対するインクの界面状態を記録後にいかに作るか、更に、その状態をいかにして保持させるかという観点からの検討を行なうことで、本発明に至った。

## 【0046】

本発明者らは、本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、下記の具体的なメカニズムによって、記録物の蛍光性や発色性を格段に向上できたものと考えている。

図15に示したように、本発明のインクは、インクの状態では各成分が液媒体中に十分に溶解或いは分散して一様な状態で安定に存在している。かかる本発明のインクが、図16に示したように、被記録材上に着弾して記録された場合、記録後に、図17に示したように、インク成分の一部（特に液媒体）が大気中へ蒸発したり、被記録材内へ浸透し、拡散したりすることにより、被記録材上のインクの構成や成分比が変化する。すると、このことによって、インクの状態では安定に存在していた互いに相溶性のない2種の有機化合物が、被記録材上で層状に相分離を生じ、図18に示したように、インクと大気との間にインク成分同士による界面が形成されるため、あたかも記録物がラミネートされたような状態が形成される。図19に、かかる状態をわかり易く表現したが、以上の結果、本発明のインクによって形成した記録物では、液液界面の発現により安定な厚みのA層が形成されるため、光の反射を有效地に発現させることができるので、蛍光強度を含む発色性が良好になり、記録物の蛍光性や発色性を格段に向上させる有効な手

法となる。

## 【0047】

本発明者らの検討によれば、特に、互いに相溶性がない2種の有機化合物の一方に界面活性剤を用いた場合には、蛍光強度を含む発色性が良好な画像が得られることがわかった。本発明者らは、これは、界面活性剤を用いると、図20に示したように、表層に界面活性剤のミセル層（A層）が形成され、このA層により、光の反射をより有効に発現させることができるので、蛍光強度を含む発色性が更に良好になったものと考えている。

## 【0048】

更に、本発明者らの検討によれば、本発明のインクジェット記録用蛍光インクを構成する互いに相溶性のない2種の有機化合物を、インク中で均一に近い状態で共存させるには、液媒体として水を使用することが好ましいことがわかった。即ち、液媒体として水を使用すると、他の液媒体と比べて多様な化合物を用いることができるので、インクの構成材料の選択の余地が広がるだけでなく、上質紙に対しては、非水系の液媒体を用いたインクと比べて記録物の品位を低下させにくく、更に、上質紙内に対して浸透により液媒体を除去させることもでき、しかも、液媒体の蒸発に対しても安定性があり、この面からも良好であった。

## 【0049】

次に、上記メカニズムによって優れた効果が得られる本発明のインクジェット記録用蛍光インクの、既に説明した色材以外の構成成分について説明する。

本発明のインクジェット記録用蛍光インクを構成する、互いに相溶性のない2種の有機性化合物の組合せとは、該2種の有機化合物のみを混合させた状態で、例えば、水と油の如く、層状に相分離するものを指す。

これらの有機化合物に対する液媒体としては、多種多様な液体の中から、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せと、これらとの相性とをにらみながら選択されるが、特に好ましいものは、液媒体を水にすることである。この理由としては、インクの安定性の他に、前述したメカニズムに記載した非水系の液媒体を用いた場合の品位等の問題や、互いに相溶性のない2種の有機化合物を選択する場合の容易性が挙げられる。

## 【0050】

互いに相溶性のない2種の有機化合物としては、上記した様に、2種の有機化合物のみを混合させた状態で、例えば、水と油の如く層状に相分離するものであればいずれのものでもよいが、例えば、一方の有機化合物の溶解度パラメーター値が15以上で、他方の有機化合物の溶解度パラメーター値が13以下である組合せのものが好ましい。両者の溶解度パラメーター値が近すぎると、相溶し易くなり、本発明の効果が発現しにくくなる。尚、ここで示す溶解度パラメーター値は、Fedor's法によって求められた値である。

## 【0051】

又、互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せのうち、一方が、グリセリン基を有しているのが好ましい。グリセリン基は水和力が強く、上記記載の本発明の現象の具体例で示した「水と油」の、水側の化合物として働き易い。この中でも、グリセリン、キシリトール、エリトリトール等のモノマーとしての糖アルコール、グリセリン、ジグリセリン等の二量体、三量体としての糖アルコールが良好である。

## 【0052】

又、上記化合物に対し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、夫々の組合せられたものを置換基として付加してもよい。以上の中で、特に好ましくは、水酸基を3個以上有しているもの、常温で液体のものである。これらのインク中における含有量は、インク全重量に対して、1.0~30重量%、更に、5.0~20重量%とするのが好ましい。しかし、被記録材によっては、これらに限定されない。

## 【0053】

次に、本発明のインクの構成成分である互いに相溶性のない2種の有機化合物の、もう一方の有機化合物について説明する。上記に挙げた有機化合物に対し、これに混合させた場合に層状に相分離する油に対応するものとしては、ノニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。これに対して、ノニオン系の溶剤や極性を有している界面活性剤を用いると、層状に相分離するものの、先に説明したメカニズムを良好に発現しにくく、特にインク中に他の成分が加わると、場合によ

っては悪影響を示す場合がある。

【0054】

本発明のインクジェット記録用蛍光インクの構成成分として用いるノニオン系界面活性剤は、水溶性状態で、該水溶液からそれ自身が相分離しないものであることが好ましい。水溶液から相分離する状態のノニオン系界面活性剤を使用した場合には、好適な液媒体として水を用いると、インク化したときにインクが不安定になるので好ましくない。このことは、見かけ上は、水に溶けた状態や均一状に分散しているものを使用することが好ましいことを示しており、特に、水溶液に対してエマルジョン状態になるノニオン系界面活性剤を選択するとよい。更に、ノニオン系界面活性剤のインク中の含有量を、水溶液の状態でエマルジョン状態を保持できる添加量以下に選択すると、インクの安定性に対する不安がなくなるので好ましい。

【0055】

ノニオン系界面活性剤の中でも本発明に好適なものとしては、そのHLBが13以下のものである。一般的に、HLBが13よりも大きくなると親水性が強くなり過ぎてしまい、本発明のインクの構成成分である相溶性のない2種の有機化合物が、被記録材表面で相分離することが生じるため、インクと大気の間にインク成分同士による界面を形成させることによって、蛍光強度を含む発色性を良好にするという上記したメカニズムが発現されにくくなる。

【0056】

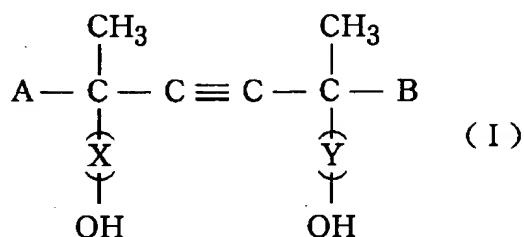
本発明のインクジェット記録用蛍光インクにおけるノニオン系界面活性剤のインク中における含有量は、具体的には、インク全重量に対して1重量%以上、更には、1~20重量%とすることが好ましい。1重量%より少ないと、先に述べたメカニズムの発現の効果が少なく、又、20重量%より多いと印字品位のバランス、例えば、濃度や定着性やヒゲ状の滲みであるフェザリングと定着性や濃度とのバランスが悪くなる傾向がある。

【0057】

以上に挙げた要件を具備するノニオン系界面活性剤の中でも、本発明のインクの構成成分とする特に好ましいものとしては、下記の一般式(I)で示される化

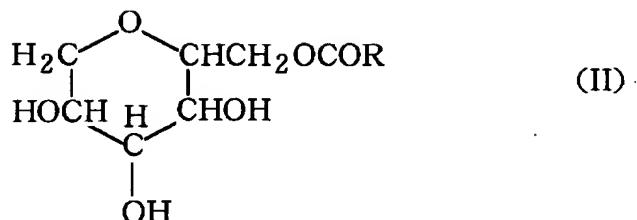
合物、及び下記 (II) ~ (VII) に列挙した化合物が挙げられる。

【0058】

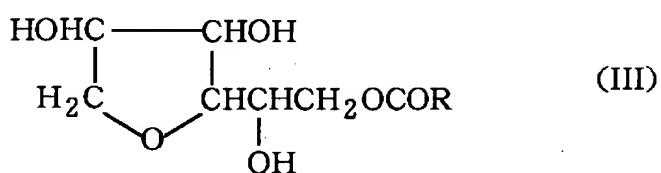


[上記一般式 (I) において、A及びBは夫々独立に、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  (nは1~10の整数) を表し、X及びYは、開環したエチレンオキサイドユニット及び/又は開環したプロピレンオキサイドユニットを表す。]

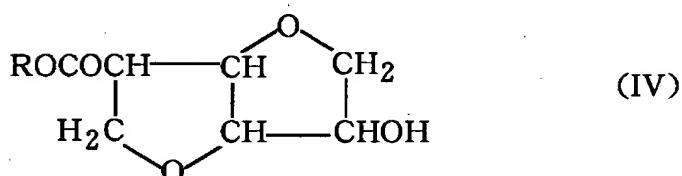
[0059]



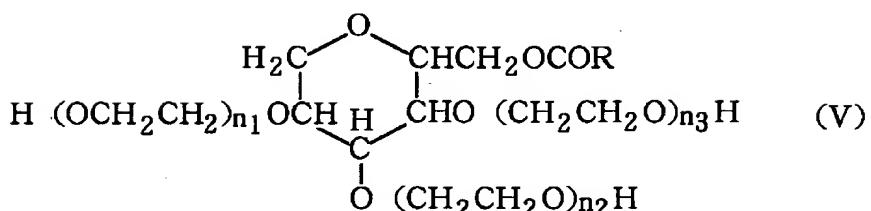
## 1,5-ソルビタンエステル



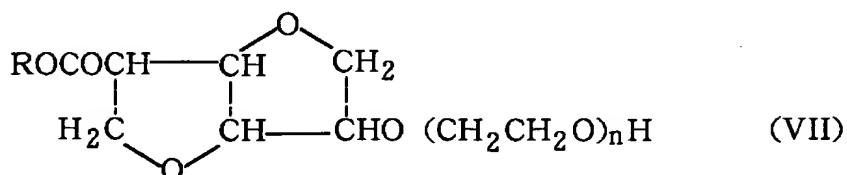
## 1,4-ソルビタンエステル



ソルバイドエステル



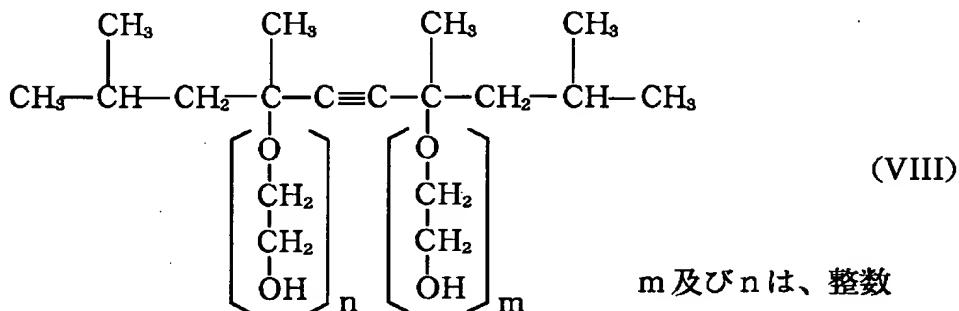
$$\begin{array}{c}
 \text{H} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{n_1} \text{OCH} \text{---} \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n_3} \text{H} \\
 | \qquad \qquad | \\
 \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CHCHCH}_2\text{OCOR} \\
 | \\
 \text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n_2} \text{H}
 \end{array} \quad (\text{VI})$$



(R: 脂肪酸のアルキル基)

## 【0060】

又、上記一般式(I)で表されるノニオン系界面活性剤の中でも特に好ましいのは、下記の一般式(VIII)で示される化合物である。



## 【0061】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、インクの構成成分として、その蒸気圧が、ジエチレングリコールの蒸気圧以下のグリコールを併用させると、蛍光強度を含む発色性が良好になり、記録物の蛍光性や発色性を格段に向上すると共に、従来の光に当てられた蛍光色材の蛍光強度は経時的に低下するという蛍光性を示す記録物の欠点を有効に抑制することができるという別の効果が得られる。本発明者らは、この効果は、ジエチレングリコールの蒸気圧と同等以下の蒸気圧を有するグリコールの被記録材上で起こる蒸発に起因してもたらされたものと考えている。即ち、ジエチレングリコールの蒸気圧と同等以下の蒸気圧を有するグリコールの蒸発スピードは水よりも遅いが、このことによって、該化合物が含有されている場合には、被記録材にインクが記録された後、水等が蒸発したとしてもジエチレングリコールの蒸気圧と同等以下の蒸気圧を有するグリコールの蒸発は抑制されるので、互いに相溶性がない2種の有機化合物が相分離して形成される層の形成が経時的に行なわれる結果、光に当てられた蛍光色材の蛍光強度の経時的な低下の抑制が、有効に図られるものと考えられる。ジエチレングリコールの蒸気圧と同等以下の蒸気圧を有するグリコールを含む形態の本発明のインクを用いた場合には、従来の記録物に比較し、記録物の蛍光強度の経時的な低下が格段に抑制される。

## 【0062】

本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、上記で説明した互いに相溶性のない2種の有機化合物と、先に説明した蛍光色材であるC. I. アシッドレッド52と直接染料とを用いて構成される。先に説明したメカニズムによる効果は、特に、蛍光色材であるC. I. アシッドレッド52を用いた場合に十分に発現される。先に述べた理由により本発明のインクは、液媒体を水とする水系でした場合に好ましい結果を示し易い。従って、その色材として、水との親水性の良好な、色材自身が水に溶解するもの、又は、化合物や色材及びこれらの集合体の表面処理をすることで、本来は疎水性であるものを親水性とし、水にエマルジョン化させる等の方法であたかも水に溶解しているようにすることが可能なものを用いることが好ましい。

#### 【0063】

インクの安定性の面から、本発明のインクは、更に、インク中に一価アルコールが併用されているものであることが好ましい。一価アルコールは、例えば、ガソリンの水抜きのように、水と油を混合する効果を有している。このことは、先に説明したメカニズムを発現させる際のインクの安定性の面から、一価アルコールがインクに併用されている形態が好ましいものであることを示している。更に、一価アルコールは、被記録材上にインクを付与した場合に、蒸発や、被記録材中への浸透に対して良好な効果があるため、本発明の効果をより良好に発現させるものとして有効である。一価アルコールの本発明のインク中への含有量としては、インク全重量に対して0.1～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%である。本発明のインク成分として使用することのできる一価アルコールの具体例としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール及びn-ブタノール等が挙げられる。

#### 【0064】

更に、本発明のインクジェット記録用蛍光インクは、保水剤が併用されていてもよい。保水剤としては、尿素及び尿素誘導体から選択される化合物を用いることが好ましい。尿素及び尿素誘導体をインク中に含有させると、インクの安定性が良好になる。即ち、尿素及び尿素誘導体から選択される化合物を含有させることで、インクの状態の気液界面で、インク中の互いに相溶性のない2種の有機化

合物が層状に相分離するというメカニズムが発現することがないようにするために、更に、尿素及び尿素誘導体から選択される化合物は、溶剤助剤としての効果があるので、インクの安定性に対しても好ましい。

更に、例えば、被記録材が上質紙等であった場合、上質紙の水分保水性により本発明のメカニズムの効果を発現し易くなる。即ち、被記録材中の水分が保持されることにより、インク成分の被記録材内や大気へ放出される時間を遅くさせることで、互いに相溶性のない2種の有機化合物が層状に相分離するのを良好にするのではないかと予測している。

#### 【0065】

尿素誘導体としては、環状化合物ではない化合物が好ましく、例えば、尿素のアルキル誘導体及び尿素のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも1種、又は、上記誘導基の少なくとも2個で誘導された化合物から適宜に選択して用いることが好ましい。但し、インクを構成する各成分の量や種類によって選択は変わる。又、水溶性であるものを使用することが好ましい。上記使用量については特に制限されないが、一般的には、インクの全重量に対して0.1～15重量%の範囲で含有させることが好適であり、更には0.1～10重量%の範囲で含有させることが好適である。

#### 【0066】

本発明のインクは、必要に応じて、更に、水溶性有機溶剤、界面活性剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマー及びpH調整剤等の種々の添加剤を含有してもよい。

#### 【0067】

次に、上記で説明した色材の組み合わせ及び互いに相溶性のない2種の有機化合物の組合せと共に本発明のインクを構成する液媒体について説明する。本発明で使用する液媒体としては、先に述べたように、水を主成分とすることが好ましく、又、水に水溶性有機溶剤を併用させることによって、本発明の効果をより顕著にすることもできる。

#### 【0068】

本発明のインクジェット記録用蛍光インクに使用できる具体的な水溶性有機溶

剤の例としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド、2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。

## 【0069】

以上のようにして構成される本発明の蛍光インクは、通常の文具用のインクとしても用いることができるが、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させて液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の蛍光インクは特に好適である。

## 【0070】

先ず、その装置の主要部であるヘッド構成例を、図1、図2及び図3に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は、図1のA-B線での断面図である。ヘッド13は、インクを通す溝14を有する、ガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない。）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性のよい基板20より成っている。

## 【0071】

インク21は、吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録媒体25に向って飛翔する。

## 【0072】

図3には、図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドは、マルチ溝26を有するガラス板27と、図1で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。尚、図1はインク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線の切断面である。

## 【0073】

図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

## 【0074】

上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キ

キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

## 【0075】

51は被記録媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

## 【0076】

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

## 【0077】

図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを

受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

## 【0078】

本発明のインクジェット記録装置は、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク保持体が収納されており、かかるインク保持体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

## 【0079】

次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図7に示す。

## 【0080】

ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素子83と、オリフィスプレート81、振動板82等を指示固定するための基板84とから構成されている。

## 【0081】

図7において、インク流路80は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属に、電鋳やプレス加工による穴あけ等により吐出口85が形成されており、振動板82は、ステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の

記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板を変形させ、インク流路80内のインクを垂直に加圧し、インク滴（不図示）をオリフィスプレート81の吐出口85より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは、図4に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

## 【0082】

## 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載で%とあるものは、特に断りのない限り重量基準である。

夫々のインクについて下記の成分を混合及び溶解した後、更に、ポアサイズが0.2μmのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本発明の実施例及び比較例のインクを調製した。実施例及び比較例のインクを構成する色材について、表1及び2にまとめて示した。

## &lt;実施例1&gt;

・アシッドレッド52	0.1%
・ダイレクトイエロー142	0.15%
・チオジグリコール	10.0%
・グリセリン	7.5%
・一般式 (II) の化合物 (A、BがC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> 、 X=(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> 、Y=(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>m</sub> 、 n+m=10)	2.0%
・純水	残り

## 【0083】

## &lt;実施例2&gt;

・アシッドレッド52	0.2%
・ダイレクトレッド227	0.3%
・2-ピロリドン	7.0%
・グリセリン	8.0%

・エタノール	5. 0 %
・尿素	7. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 5$ )	0. 1 %
・純水	残り

## 【0084】

## &lt;実施例3&gt;

・アシッドレッド52	0. 25 %
・ダイレクトレッド80	0. 1 %
・ダイレクトイエロー86	0. 05 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 5$ )	0. 1 %
・純水	残り

## 【0085】

## &lt;実施例4&gt;

・アシッドレッド52	0. 25 %
・ダイレクトレッド80	0. 15 %
・ダイレクトイエロー86	0. 15 %

・チオジグリコール	10.0%
・グリセリン	7.5%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1.5%
・純水	残り

## 【0086】

## &lt;実施例5&gt;

・アシッドレッド52	0.25%
・ダイレクトレッド227	0.35%
・チオジグリコール	10.0%
・グリセリン	7.5%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2.5%
・トリエチレングリコール	3.0%
・純水	残り

## 【0087】

## &lt;実施例6&gt;

・アシッドレッド52	0.25%
・ダイレクトレッド227	0.4%
・エチレングリコール	8.0%
・グリセリン	6.0%
・トリエチレングリコール	3.0%
・エタノール	5.0%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2.0%
・純水	残り

## 【0088】

## &lt;実施例7&gt;

・アシッドレッド52	0. 3%
・ダイレクトイエロー132	0. 25%
・ダイレクトブルー199	0. 05%
・グリセリン	7. 5%
・ジエチレングリコール	5. 0%
・イソプロピレングリコール	3. 0%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2. 0%
・純水	残り

## 【0089】

## &lt;実施例8&gt;

・アシッドレッド52	0. 4%
・ダイレクトブルー199	0. 16%
・チオジグリコール	10. 0%
・グリセリン	7. 5%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2. 0%
・純水	残り

## 【0090】

## &lt;実施例9&gt;

・アシッドレッド52	0. 25%
・ダイレクトレッド80	0. 05%
・ダイレクトイエロー86	0. 3%
・チオジグリコール	10. 0%

・グリセリン	7. 5 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2. 0 %
・純水	残り

## 【0091】

## &lt;実施例10&gt;

・アシッドレッド52	0. 25 %
・ダイレクトレッド80	0. 05 %
・前記に例示した染料1	0. 3 %
・チオジグリコール	10. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1. 5 %
・純水	残り

## 【0092】

## &lt;実施例11&gt;

・アシッドレッド52	0. 25 %
・ダイレクトレッド80	0. 1 %
・前記に例示した染料2	0. 3 %
・エチレングリコール	8. 0 %
・グリセリン	6. 0 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・エタノール	5. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1. 5 %

・純水 残り

## 【0093】

## &lt;実施例12&gt;

・アシッドレッド52	0. 3%
・ダイレクトイエロー132	0. 25%
・ダイレクトレッド80	0. 05%
・グリセリン	7. 5%
・ジエチレングリコール	5. 0%
・イソプロピレングリコール	3. 0%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ , $X = (C_2H_4O)_n$ , $Y = (C_2H_4O)_m$ , $n + m = 10$ )	1. 5%
・純水	残り

## 【0094】

## &lt;実施例13&gt;

・アシッドレッド52	0. 4%
・ダイレクトイエロー142	0. 16%
・チオジグリコール	10. 0%
・グリセリン	7. 5%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ , $X = (C_2H_4O)_n$ , $Y = (C_2H_4O)_m$ , $n + m = 10$ )	2. 5%
・純水	残り

## 【0095】

## &lt;実施例14&gt;

・アシッドレッド52	0. 1%
・前記に例示した染料1	0. 15%
・チオジグリコール	10. 0%

- ・グリセリン 7. 5 %
- ・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、  
 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、  
 $n + m = 10$ ) 2. 0 %
- ・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、  
 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、  
 $n + m = 5$ ) 0. 1 %
- ・純水 残り

## 【0096】

## &lt;実施例15&gt;

- ・アシッドレッド52 0. 2 %
- ・前記に例示した染料3 0. 3 %
- ・2-ピロリドン 7. 0 %
- ・エタノール 5. 0 %
- ・尿素 7. 0 %
- ・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、  
 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、  
 $n + m = 10$ ) 2. 0 %
- ・純水 残り

## 【0097】

## &lt;実施例16&gt;

- ・アシッドレッド52 0. 25 %
- ・前記に例示した染料1 0. 1 %
- ・前記に例示した染料2 0. 05 %
- ・グリセリン 7. 5 %
- ・ジエチレングリコール 5. 0 %
- ・イソプロピレングリコール 3. 0 %
- ・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、  
 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、

n + m = 10) 2. 5%

・純水 残り

## 【0098】

## &lt;実施例17&gt;

・アシッドレッド52 0. 25%

・前記に例示した染料1 0. 3%

・チオジグリコール 10. 0%

・グリセリン 7. 5%

・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、

X =  $(C_2H_4O)_n$ 、Y =  $(C_2H_4O)_m$ 、

n + m = 10) 1. 5%

・純水 残り

## 【0099】

## &lt;実施例18&gt;

・アシッドレッド52 0. 25%

・前記に例示した染料2 0. 35%

・チオジグリコール 10. 0%

・グリセリン 7. 5%

・トリエチレングリコール 3. 0%

・一般式 (II) の化合物 (A、B が  $C_4H_7$ 、

X =  $(C_2H_4O)_n$ 、Y =  $(C_2H_4O)_m$ 、

n + m = 10) 2. 0%

・純水 残り

## 【0100】

## &lt;実施例19&gt;

・アシッドレッド52 0. 25%

・前記に例示した染料5 0. 4%

・エチレングリコール 8. 0%

・グリセリン 6. 0%

・トリエチレングリコール	3. 0 %
・エタノール	5. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1. 5 %
・純水	残り

## 【0101】

## &lt;実施例20&gt;

・アシッドレッド52	0. 3 %
・前記に例示した染料1	0. 1 %
・前記に例示した染料2	0. 1 %
・前記に例示した染料7	0. 1 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	2. 0 %
・純水	残り

## 【0102】

## &lt;実施例21&gt;

・アシッドレッド52	0. 4 %
・前記に例示した染料2	0. 16 %
・チオジグリコール	10. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・一般式 (II) の化合物 (A、B が $C_4H_7$ 、 $X = (C_2H_4O)_n$ 、 $Y = (C_2H_4O)_m$ 、 $n + m = 10$ )	1. 5 %

・純水

残り

【0103】

表1：実施例のインクの色材組成

実施例	C.I.アッシュレッド52 (重量%)	併用した染料		併用染料量： アッシュレッド52量
		種類	含有量(重量%)	
1	0.1	ダイレクトイエロー142	0.15	1.5
2	0.2	ダイレクトレッド227	0.3	1.5
3	0.25	ダイレクトレッド80 ダイレクトイエロー86	0.1 0.05	0.6
4	0.25	ダイレクトレッド80 ダイレクトイエロー86	0.15 0.15	1.2
5	0.25	ダイレクトレッド227	0.35	1.4
6	0.25	ダイレクトレッド227	0.4	1.6
7	0.3	ダイレクトイエロー132 ダイレクトブルー199	0.25 0.05	1.0
8	0.4	ダイレクトブルー199	0.16	0.4
9	0.25	ダイレクトレッド80 ダイレクトイエロー86	0.05 0.3	1.4
10	0.25	ダイレクトレッド80 前記例示染料1	0.05 0.3	1.4
11	0.25	ダイレクトレッド80 前記例示染料2	0.1 0.3	1.6
12	0.3	ダイレクトイエロー132 ダイレクトレッド80	0.25 0.05	1.0
13	0.4	ダイレクトイエロー142	0.16	0.4
14	0.1	前記例示染料1	0.15	1.5
15	0.2	前記例示染料3	0.3	1.5
16	0.25	前記例示染料1 前記例示染料2	0.1 0.05	0.6
17	0.25	前記例示染料1	0.3	1.2
18	0.25	前記例示染料2	0.35	1.4
19	0.25	前記例示染料5	0.4	1.6
20	0.3	前記例示染料1 前記例示染料2 前記例示染料7	0.1 0.1 0.1	1.0
21	0.4	前記例示染料2	0.16	0.4

## 【0104】

## &lt;比較例1&gt;

・アシッドレッド52	0. 3 %
・チオジグリコール	10. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・純水	残り

## 【0105】

## &lt;比較例2&gt;

・アシッドレッド52	0. 2 %
・ソルベントグリーン7	0. 3 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	残り

## 【0106】

## &lt;比較例3&gt;

・アシッドレッド52	0. 3 %
・アシッドイエロー23	0. 25 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	残り

## 【0107】

## &lt;比較例4&gt;

・アシッドレッド52	0. 08 %
・ダイレクトイエロー142	0. 15 %
・チオジグリコール	10. 0 %
・グリセリン	7. 5 %

・純水 残り

【0108】

＜比較例5＞

・アシッドレッド52	0. 3%
・ダイレクトレッド80	0. 05%
・ダイレクトイエロー86	0. 05%
・グリセリン	7. 5%
・ジエチレングリコール	5. 0%
・イソプロピレングリコール	3. 0%
・純水	残り

【0109】

＜比較例6＞

・アシッドレッド52	0. 25%
・ダイレクトイエロー132	0. 45%
・エチレングリコール	8. 0%
・グリセリン	6. 0%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・エタノール	5. 0%
・純水	残り

【0110】

＜比較例7＞

・アシッドレッド52	0. 45%
・ダイレクトイエロー132	0. 3%
・グリセリン	7. 5%
・ジエチレングリコール	5. 0%
・イソプロピレングリコール	3. 0%
・純水	残り

【0111】

＜比較例8＞

・アシッドレッド52	0. 25%
・ダイレクトレッド227	0. 5%
・チオジグリコール	10. 0%
・グリセリン	7. 5%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・純水	残り

## 【0112】

## &lt;比較例9&gt;

・アシッドレッド52	0. 1%
・ダイレクトイエロー142	0. 1%
・ジエチレングリコール	8. 0%
・グリセリン	6. 0%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・エタノール	5. 0%
・純水	残り

## 【0113】

## &lt;比較例10&gt;

・アシッドレッド52	0. 2%
・ダイレクトレッド227	0. 35%
・2-ピロリドン	7. 0%
・エタノール	5. 0%
・尿素	7. 0%
・純水	残り

## 【0114】

## &lt;比較例11&gt;

・アシッドレッド52	0. 25%
・ダイレクトレッド80	0. 2%
・前記に例示した染料2	0. 25%
・エチレングリコール	8. 0%

・グリセリン	6. 0 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・エタノール	5. 0 %
・純水	残り

## 【0115】

## &lt;比較例12&gt;

・アシッドレッド52	0. 45 %
・ダイレクトイエロー132	0. 25 %
・ダイレクトレッド80	0. 05 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	残り

## 【0116】

## &lt;比較例13&gt;

・アシッドレッド52	0. 08 %
・前記に例示した染料1	0. 15 %
・チオジグリコール	10. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・純水	残り

## 【0117】

## &lt;比較例14&gt;

・アシッドレッド52	0. 25 %
・前記に例示した染料1	0. 05 %
・前記に例示した染料2	0. 05 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	残り

## 【0118】

## &lt;比較例15&gt;

・アシッドレッド52	0. 3%
・前記に例示した染料5	0. 45%
・エチレングリコール	8. 0%
・グリセリン	6. 0%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・エタノール	5. 0%
・純水	残り

## 【0119】

## &lt;比較例16&gt;

・アシッドレッド52	0. 45%
・前記に例示した染料7	0. 3%
・グリセリン	7. 5%
・ジエチレングリコール	5. 0%
・イソプロピレングリコール	3. 0%
・純水	残り

## 【0120】

## &lt;比較例17&gt;

・アシッドレッド52	0. 25%
・前記に例示した染料2	0. 5%
・チオジグリコール	10. 0%
・グリセリン	7. 5%
・トリエチレングリコール	3. 0%
・純水	残り

## 【0121】

## &lt;比較例18&gt;

・アシッドレッド52	0. 1%
・前記に例示した染料9	0. 2%

・ジエチレングリコール	8.0%
・グリセリン	6.0%
・トリエチレングリコール	3.0%
・エタノール	5.0%
・純水	残り

## 【0122】

## &lt;比較例19&gt;

・アシッドレッド52	0.2%
・前記に例示した染料3	0.35%
・2-ピロリドン	7.0%
・エタノール	5.0%
・尿素	7.0%
・純水	残り

## 【0123】

## &lt;比較例20&gt;

・アシッドレッド52	0.1%
・ダイレクトイエロー-142	0.15%
・チオジグリコール	10.0%
・グリセリン	7.5%
・純水	残り

## 【0124】

## &lt;比較例21&gt;

・アシッドレッド52	0.25%
・ダイレクトレッド80	0.1%
・ダイレクトイエロー-86	0.05%
・グリセリン	7.5%
・ジエチレングリコール	5.0%
・イソプロピレングリコール	3.0%
・純水	残り

【0125】

表2：比較例のインクの色材組成

比較例	C.I.アッシュレッド52 (重量%)	併用した染料		併用染料量： アッシュレッド52量
		種類	含有量(重量%)	
1	0.3	—	—	—
2	0.2	ソルベントグリーン7	0.3	1.5
3	0.3	アッシュドイエロー23	0.25	0.83
4	0.08	ダイレクトイエロー142	0.15	1.88
5	0.3	ダイレクトレッド80 ダイレクトイエロー86	0.05 0.05	0.33
6	0.25	ダイレクトイエロー132	0.45	1.8
7	0.45	ダイレクトイエロー132	0.3	0.67
8	0.25	ダイレクトレッド227	0.5	2.0
9	0.1	ダイレクトイエロー142	0.1	1.0
10	0.2	ダイレクトレッド227	0.35	1.75
11	0.25	ダイレクトレッド80 前記例示染料2	0.2 0.25	1.8
12	0.45	ダイレクトイエロー132 ダイレクトレッド80	0.25 0.05	0.67
13	0.08	前記例示染料1	0.15	1.88
14	0.25	前記例示染料1 前記例示染料2	0.05 0.05	0.4
15	0.3	前記例示染料5	0.45	1.5
16	0.45	前記例示染料7	0.3	0.67
17	0.25	前記例示染料2	0.5	2.0
18	0.1	前記例示染料9	0.2	2.0
19	0.2	前記例示染料3	0.35	1.75
20	0.1	ダイレクトイエロー142	0.15	1.5
21	0.25	ダイレクトレッド80 ダイレクトイエロー86	0.1 0.05	0.6

【0126】

&lt;評価&gt;

次に、上記の実施例1～21及び比較例1～21のインクを用いて、下記評価

を行った。

(評価1：耐水性)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJC-4000（キヤノン製）を用いて、普通紙（市販の酸性紙）に英数文字を印字し、印字物を1時間以上放置後、文字部に水を滴下し、乾燥した後の印字状態を目視にて観察して評価した。その結果を表3に示した。

◎：印字内容がはっきり判別できる。

○：印字物が多少薄いが、判別するのに問題のないレベルである。

△：印字物は残るが、内容を判別しづらい。

×：印字物は全く残らず、内容を判別できない。

【0127】

(評価2：蛍光強度)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJC-4000（キヤノン製）を用いて、普通紙（市販の酸性紙）に50%の格子縞パターンを印字し、日本分光（株）社製の蛍光光度計（FP-750）を用いて下記の条件のもと蛍光強度を測定した。その結果を下記の基準に従って評価し、表3に示した。その際、励起波長を254nmとし、最大蛍光波長での蛍光強度を測定し、得られた測定蛍光強度値を、比較例1のインクの蛍光強度値を100として標準化し、下記の基準で評価した。

◎：測定蛍光強度値が120以上である。

○：測定蛍光強度値が119～101である。

△：測定蛍光強度値が100～80である。

×：測定蛍光強度値が79以下である。

【0128】

表3：評価結果

	耐水性	蛍光強度		耐水性	蛍光強度
実施例1	○	○	比較例1	×	—
実施例2	○	○	比較例2	×	×
実施例3	○	◎	比較例3	×	×
実施例4	○	◎	比較例4	○	×
実施例5	○	◎	比較例5	△	△
実施例6	○	○	比較例6	◎	×
実施例7	○	◎	比較例7	○	×
実施例8	○	○	比較例8	◎	×
実施例9	○	◎	比較例9	△	×
実施例10	◎	◎	比較例10	○	×
実施例11	◎	○	比較例11	◎	×
実施例12	○	◎	比較例12	○	×
実施例13	○	○	比較例13	○	×
実施例14	○	○	比較例14	△	△
実施例15	◎	◎	比較例15	○	×
実施例16	○	◎	比較例16	◎	×
実施例17	◎	◎	比較例17	○	×
実施例18	◎	◎	比較例18	○	×
実施例19	◎	○	比較例19	○	×
実施例20	◎	◎	比較例20	○	×
実施例21	○	○	比較例21	○	×

【0129】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐水性が良好で蛍光性を有する、特に良好な色調の赤色蛍光インクが得られる。又、本発明によれば、色材の蛍光

特性を十分に生かすことで、得られる記録物について、発色性を含めた印字品位に優れ、記録物の安定性や信頼性を向上させることのできるインク、これを用いたインクジェット記録方法、該記録方法によって形成した記録物、及び、かかるインクを用いた機器が提供される。更に、本発明によれば、記録物の蛍光強度が経時的に損なわれることを有効に抑制されるインク、これを用いたインクジェット記録方法、該記録方法によって形成した記録物、及び、かかるインクを用いた機器が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

## 【図2】

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

## 【図3】

図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

## 【図4】

インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

## 【図5】

インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

## 【図6】

記録ユニットの一例を示す斜視図である。

## 【図7】

インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

## 【図8】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

## 【図9】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

## 【図10】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

## 【図11】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図12】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図13】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図14】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図15】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【図16】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【図17】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【図18】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【図19】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【図20】

本発明の蛍光強度を含む発色のメカニズムを説明するための図である。

【符号の説明】

1 3 : ヘッド

1 4 : インク溝

1 5 : 発熱ヘッド

1 6 : 保護膜

1 7 : アルミニウム電極

1 8 : 発熱抵抗体槽

1 9 : 蓄熱層

2 0 : 基板

2 1 : インク

22 : 吐出オリフィス（微細孔）

23 : メニスカス

24 : インク滴

25 : 被記録媒体

26 : マルチ溝

27 : ガラス板

28 : 発熱ヘッド

31 : 発熱体

32 : 液室

33 : 基板

34 : 隔壁

35 : インク滴

36 : 保護膜

37 : 吐出口

38 : インク液路

40 : インク袋

42 : 桿

44 : インク吸収体

45 : インクカートリッジ

51 : 紙給部

52 : 紙送りローラー

53 : 排紙ローラー

61 : ブレード

62 : キヤップ

63 : インク吸収体

64 : 吐出回復部

65 : 記録ヘッド

66 : キヤリッジ

67 : ガイド軸

68：モーター

69：ベルト

70：記録ユニット

71：ヘッド部

72：大気連通口

80：インク流路

81：オリフィスプレート

82：振動板

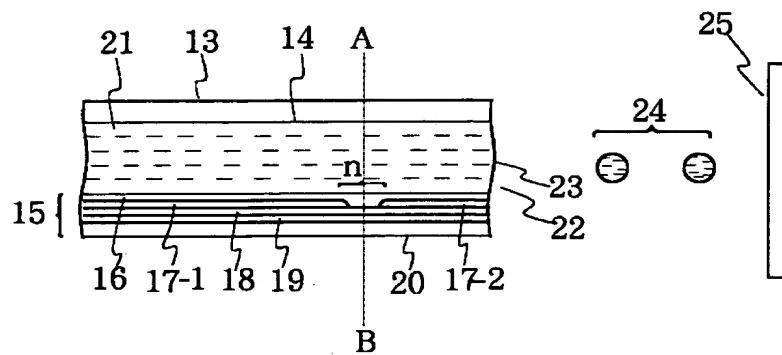
83：圧電素子

84：基板

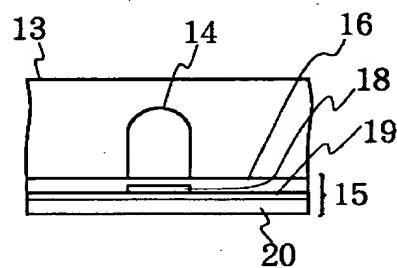
85：吐出口

【書類名】 図面

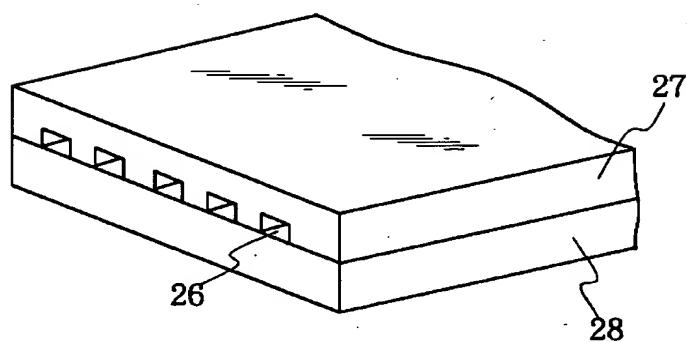
【図1】



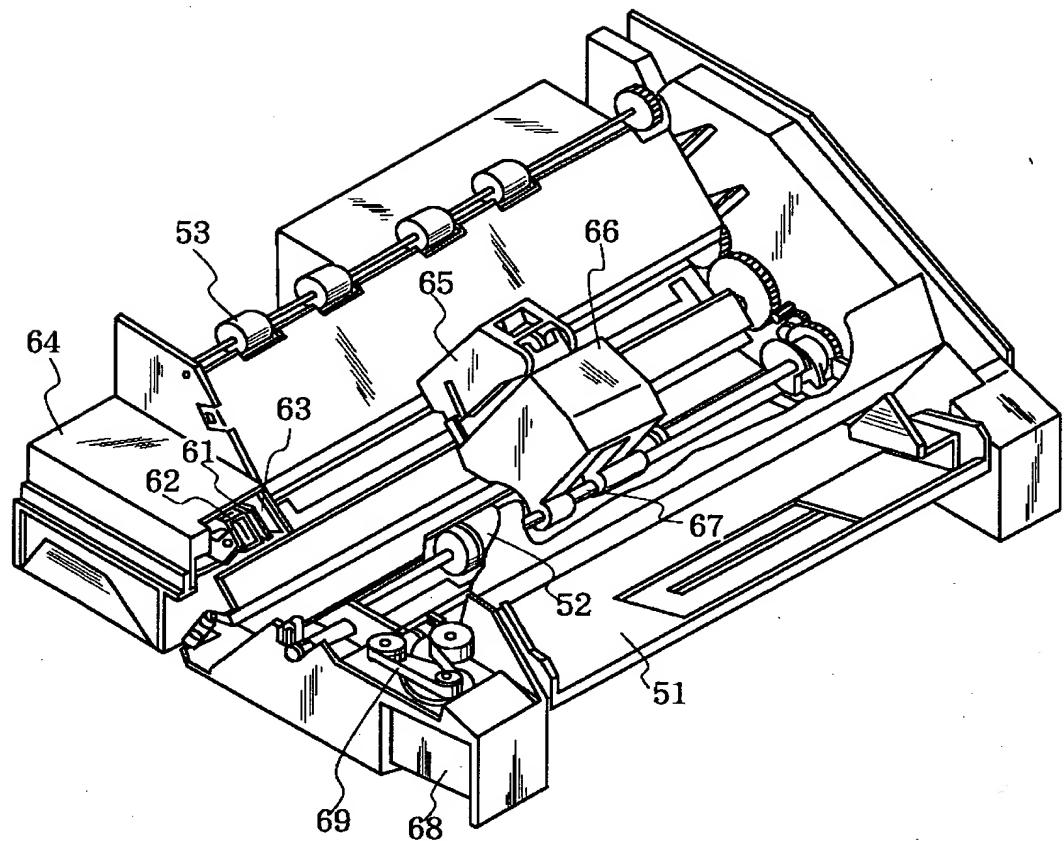
【図2】



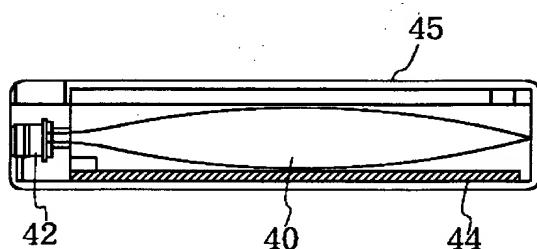
【図3】



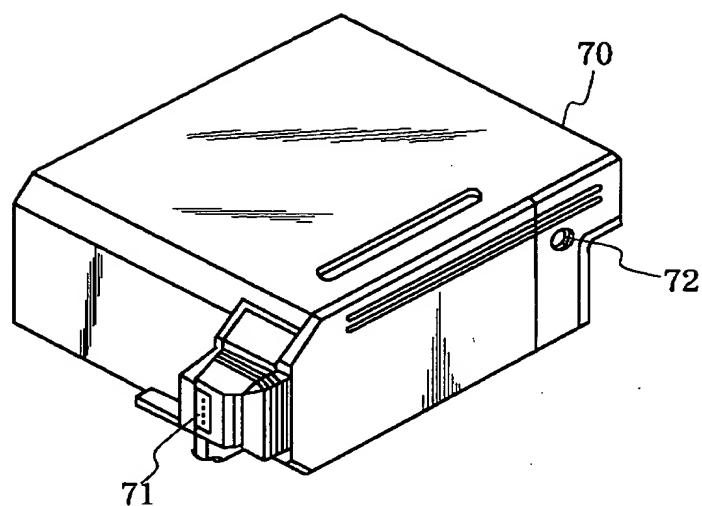
【図4】



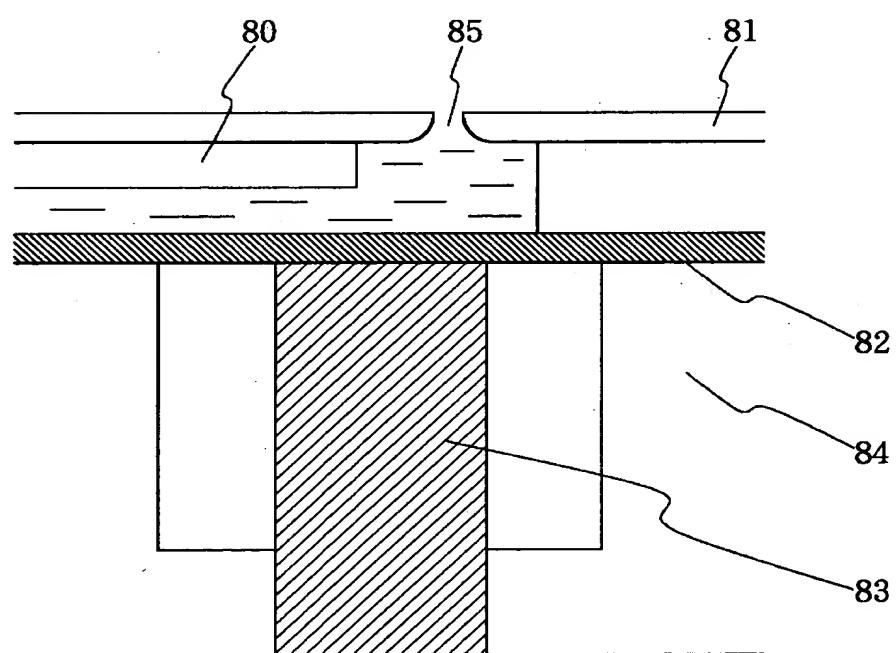
【図5】



【図6】

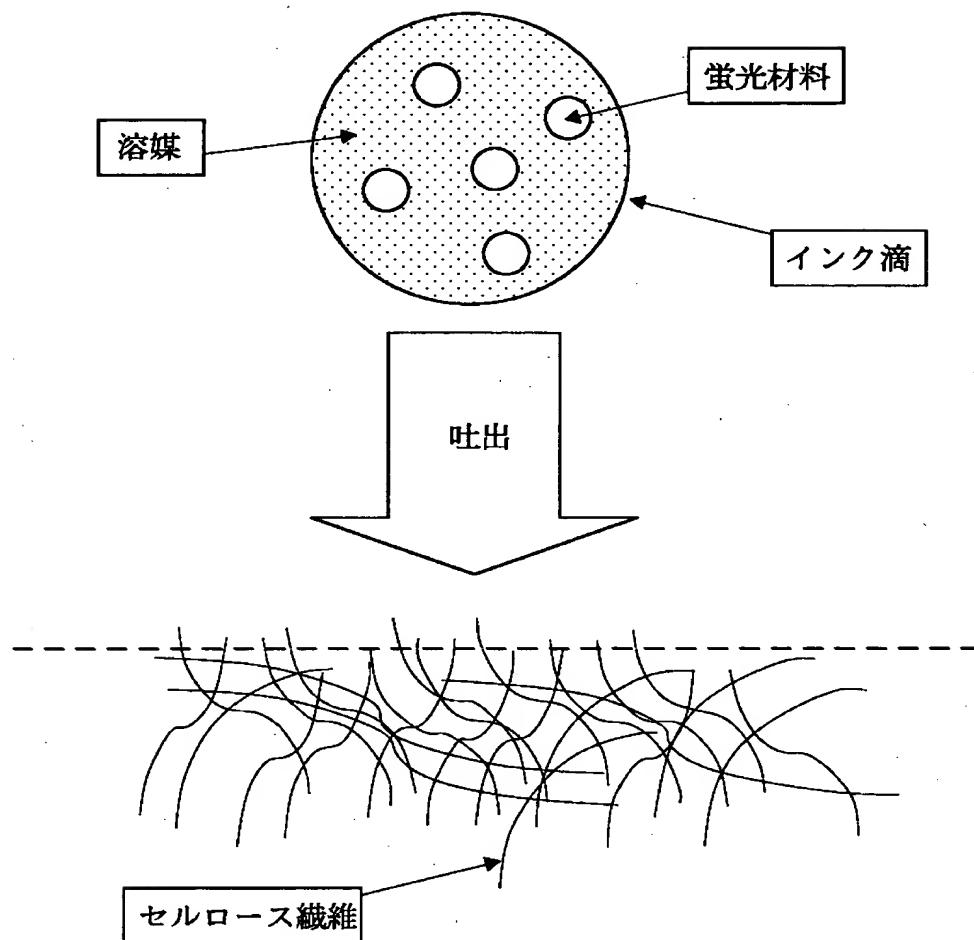


【図7】



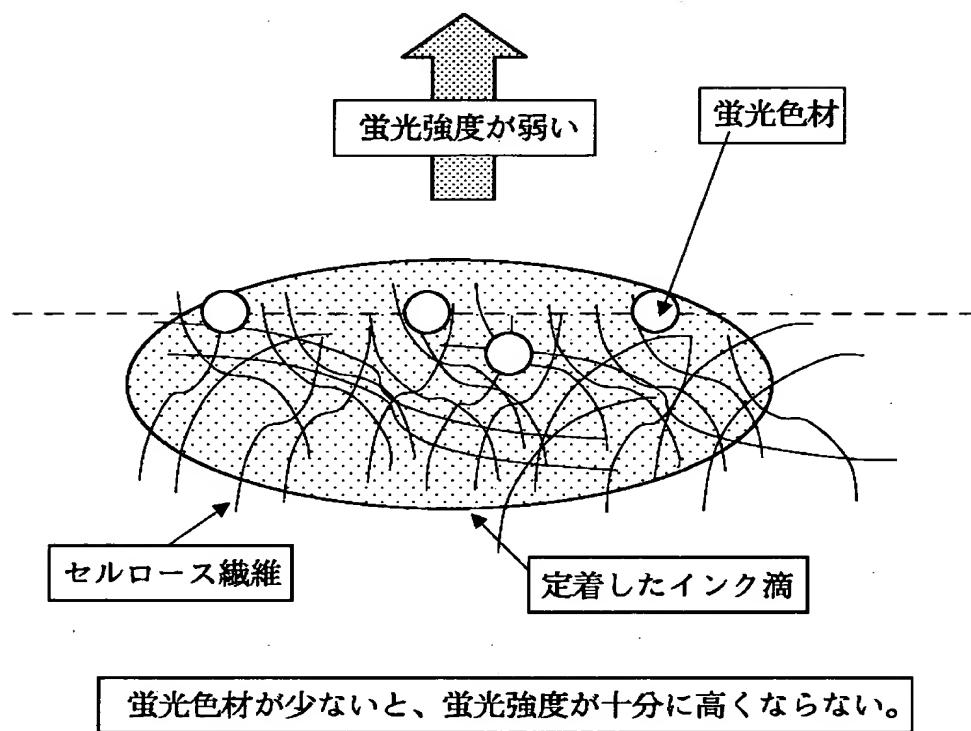
【図8】

インク滴が被記録材に着弾する前



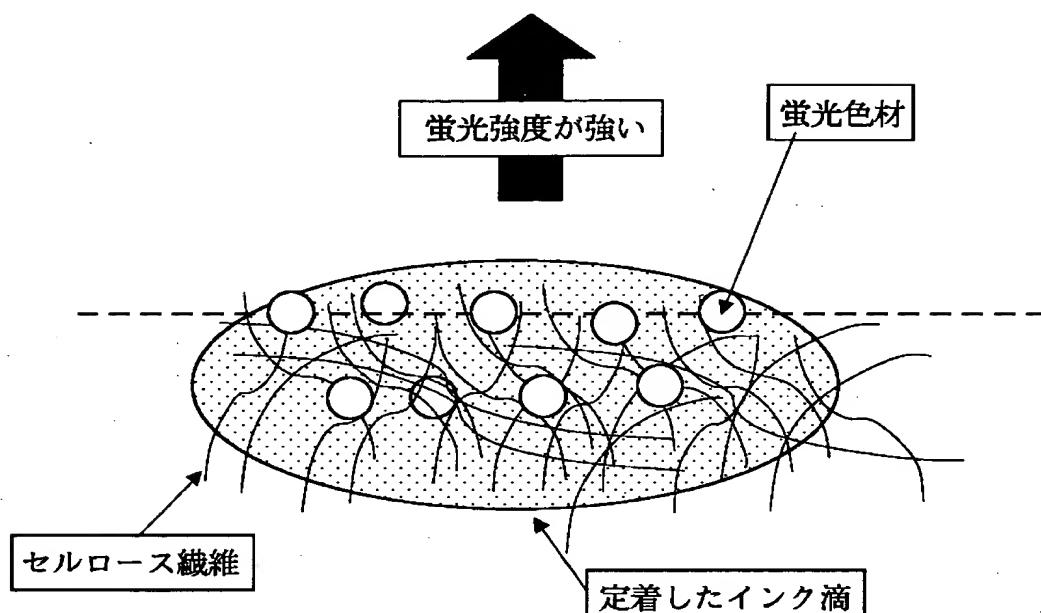
【図9】

インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が少ない場合)



【図10】

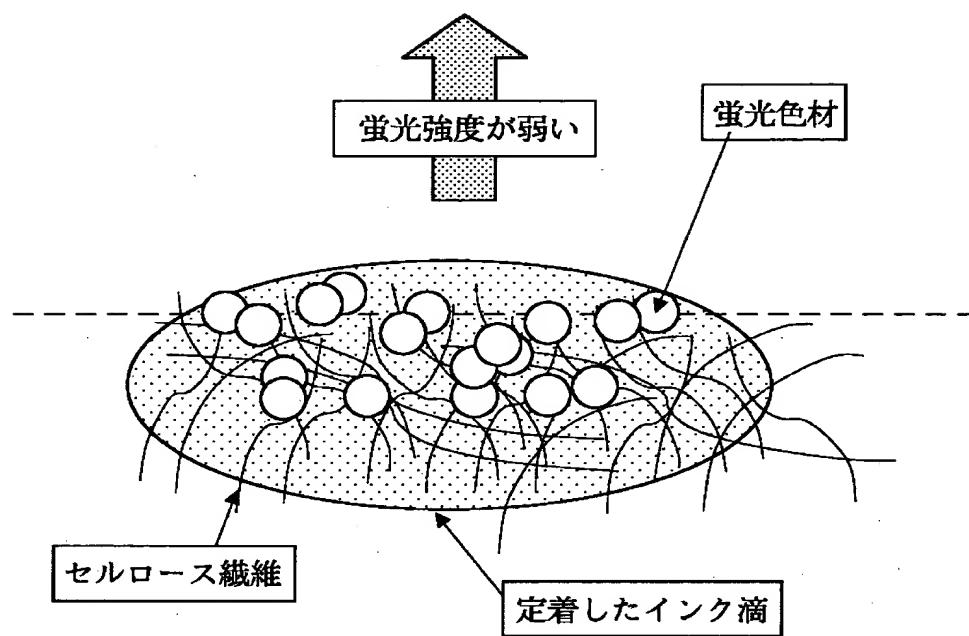
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量である場合)



蛍光色材が、お互いに相互作用（色材分子の凝集、会合等）を発生させない濃度では、蛍光色材の発光発色性が十分に発現でき、  
蛍光強度が高い。

【図11】

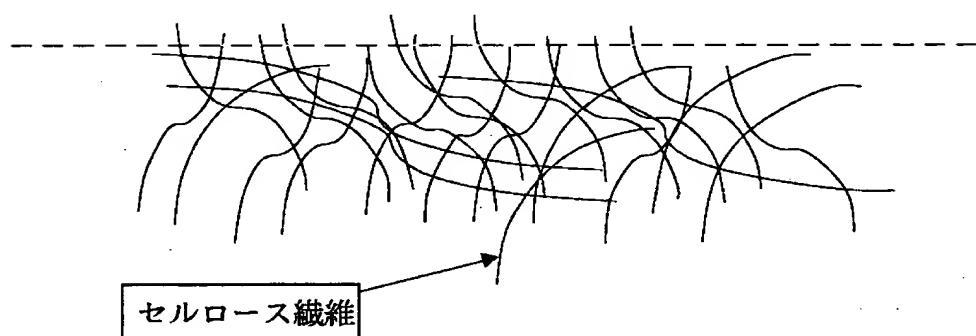
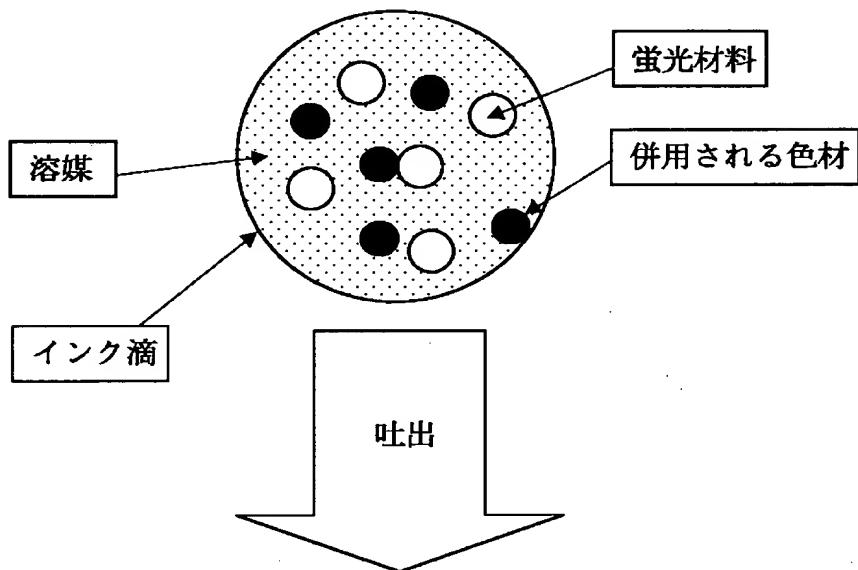
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が多い場合)



蛍光色材が多過ぎると、お互いに相互作用（色材分子の凝集、会合等）の発生割合が増加していき、蛍光色材の蛍光発色性が不十分になり、蛍光強度が低下していく。

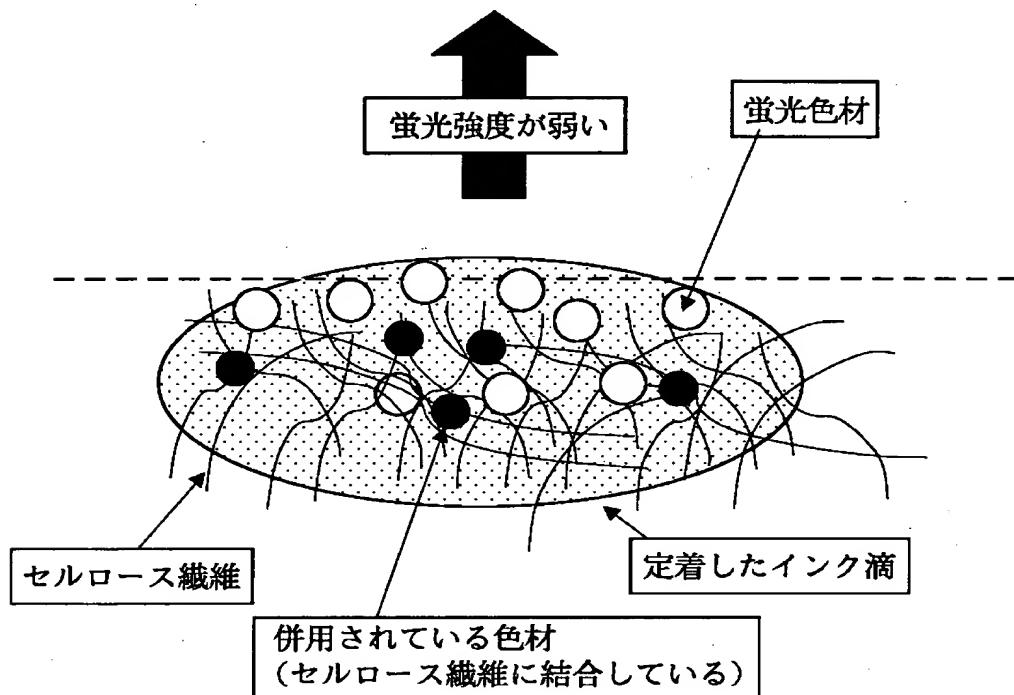
【図12】

インク滴が被記録材に着弾する前  
(併用色材を用いた場合)



【図13】

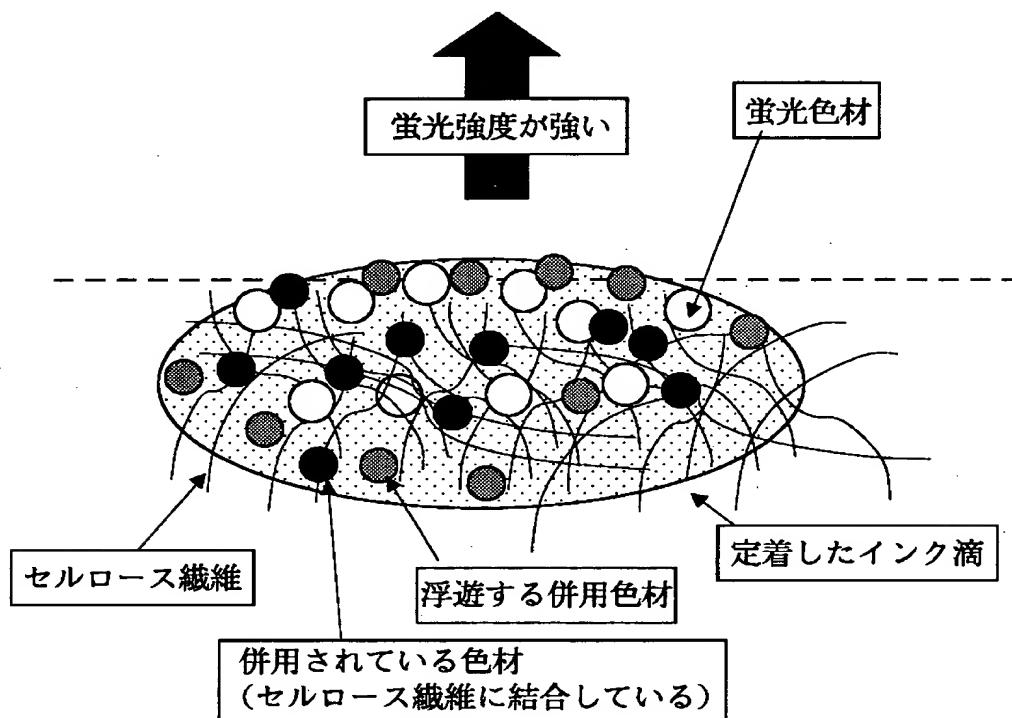
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量で、且つ、併用色材が多すぎない場合)



蛍光色材量が蛍光を発現する十分な量で、且つ、併用されるその他の色材量が、セルロース繊維に化学的、物理的な結合を行う量の範囲であると、浮遊する併用色材がなく、蛍光色材の蛍光発色に対し負の効果が少なく、且つ、併用された色材の効果を発現することができる。

【図14】

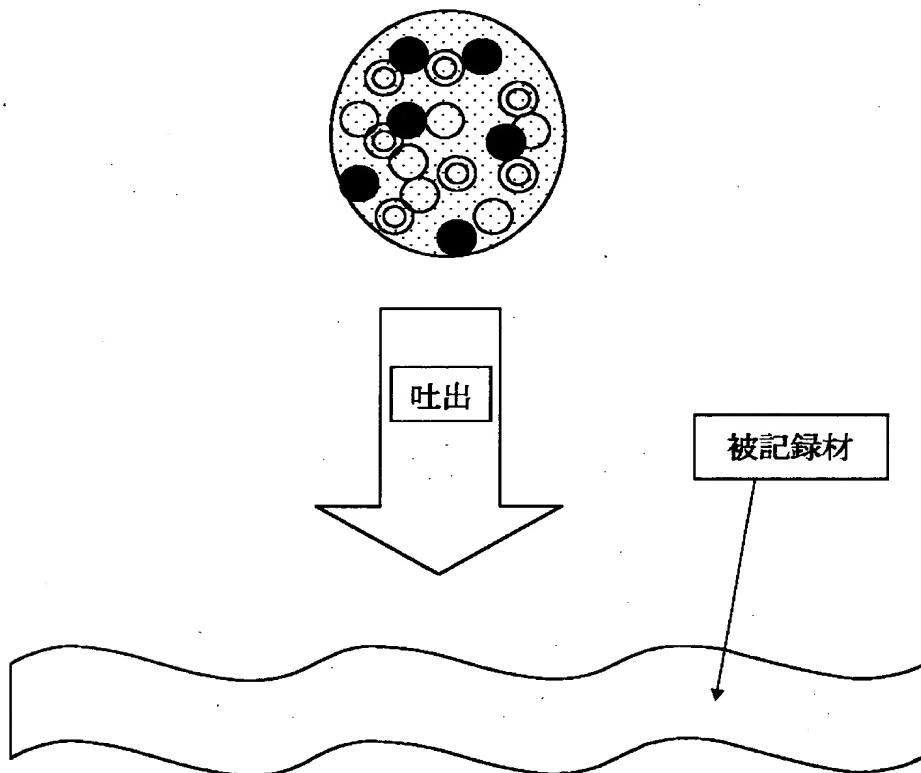
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量で、且つ、併用色材が多すぎる場合)



蛍光色材量が蛍光を発現する十分な量であっても、併用されるその他の色材量が、セルロース繊維に化学的、物理的な結合を行う量以上含まれると、浮遊する併用色材が存在する状態となるため、蛍光色材の蛍光発色に対し負の効果を生じ、蛍光強度の低下が起こる。

【図15】

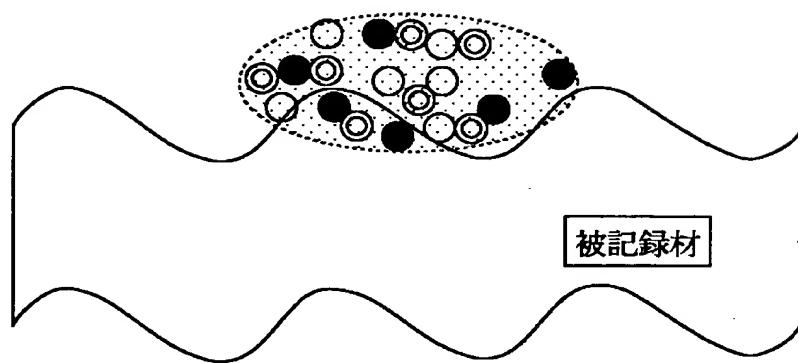
被記録材に着弾する前のインク滴



○、●：互いに相溶性の無い有機化合物  
◎：色材  
◎：上記を溶解又は分散する液媒体

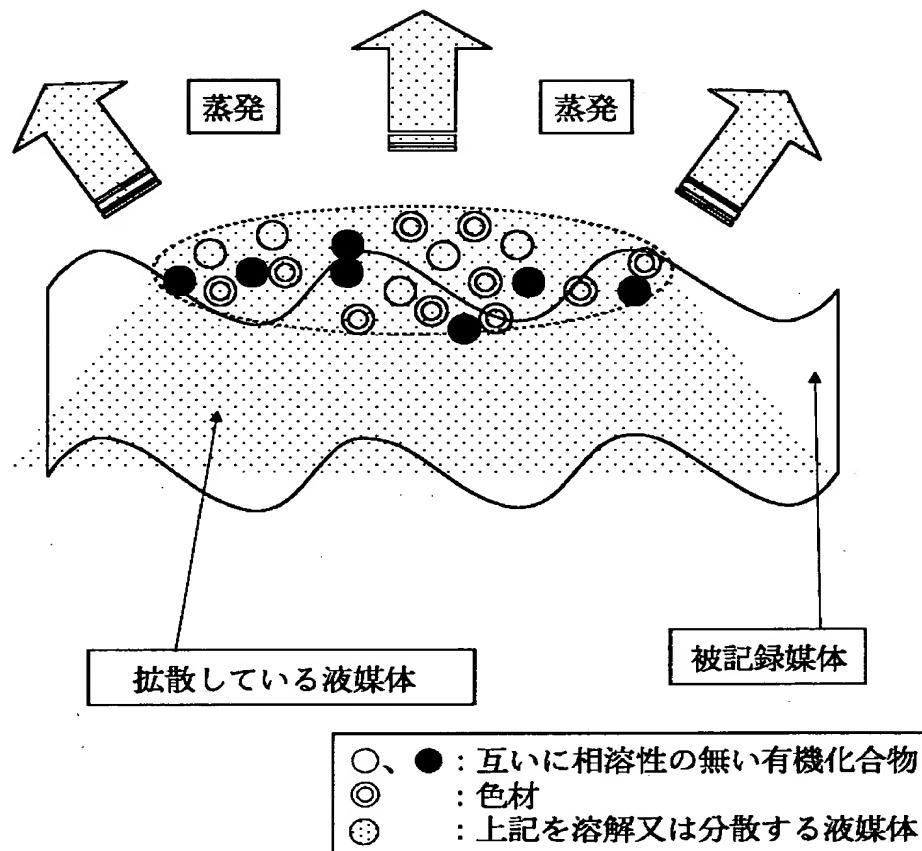
【図16】

被記録材に着弾したインク滴



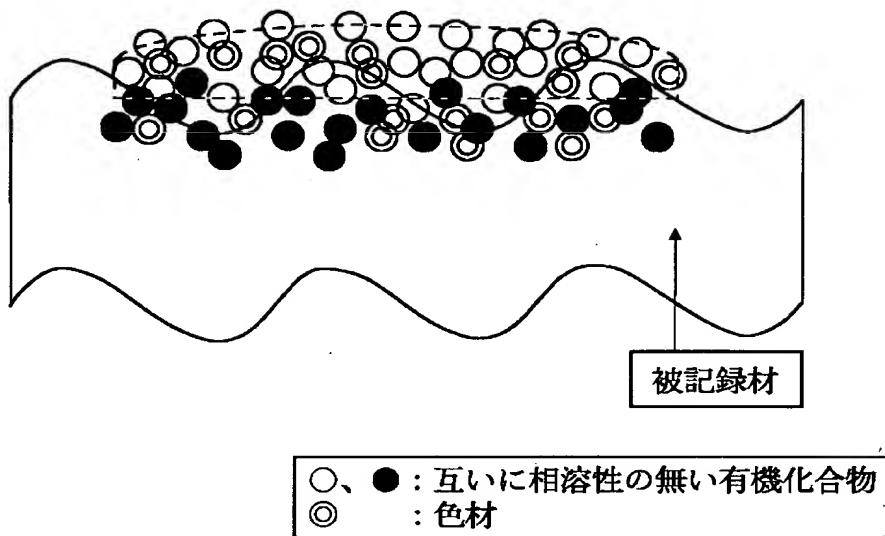
○、●	：互いに相溶性の無い有機化合物
○	：色材
○	：上記を溶解又は分散する液媒体

【図17】

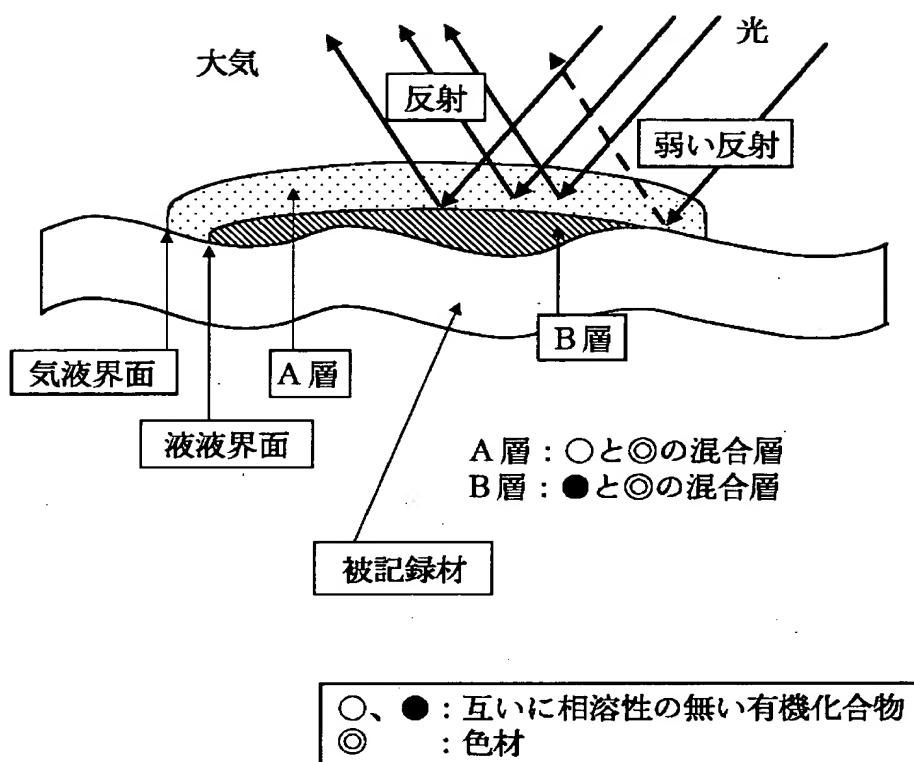


【図18】

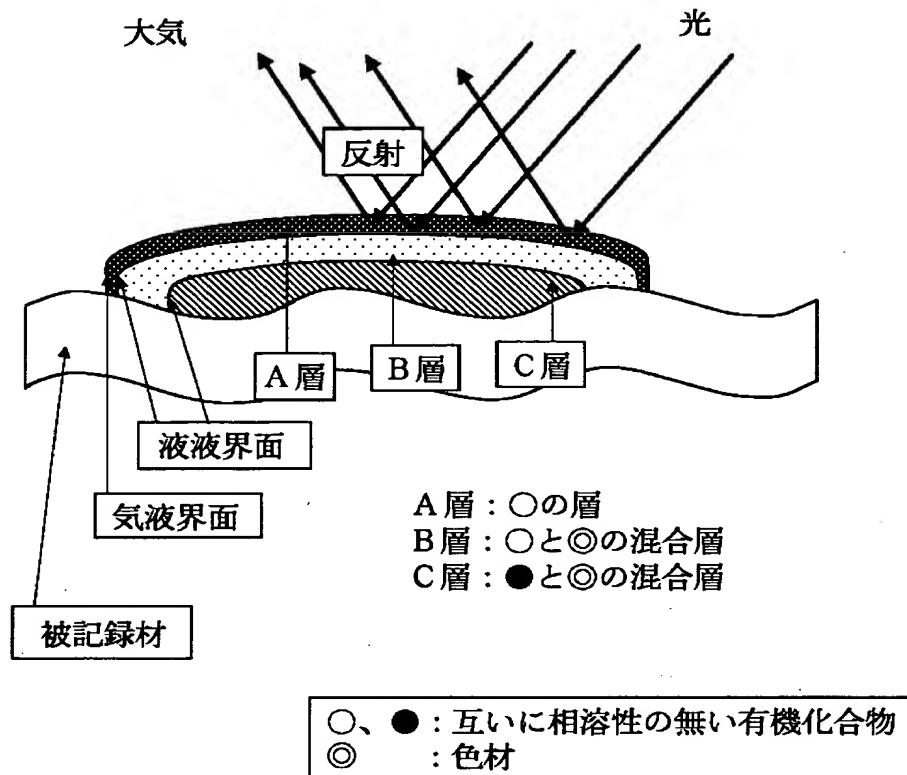
被記録材に定着したインク滴



【図19】



【図20】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重要な蛍光性を充分に記録部に付与させることができ、高い蛍光強度と、発色性を含めた印字品位に優れ、特に、耐水性や安定性や信頼性に優れ、更には、記録物の蛍光強度が経時的に損なわれることが有効に抑制された赤色画像が得られるインクジェット記録用蛍光インク等及び機器の提供。

【解決手段】 相溶性のない2種の有機化合物の組合せ、蛍光性を示す蛍光色材及び直接染料を含む色材と、液媒体とを有するインクジェット記録用蛍光インクにおいて、C. I. アシッドレッド52を含みその含有量が0.1~0.4重量%であり、直接染料の含有量が0.15~0.4重量%であって、直接染料の含有量がC. I. アシッドレッド52の含有量に対して1.6倍以下であるインクジェット記録用蛍光インク。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社